I. Über kolloidale Kaliumhalogenide.
(Organosole und Gele.)
II. Synthese diarylsubstituirter Glycerine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Kurt Zahn

approb. Nahrungsmittelchemiker

aus Misocz.

ACAD. LAND BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1908.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1908.

148

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Dem Andenken

meiner lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0111

I.

Über kolloidale Kaliumhalogenide (Organosole und Gele.)

Theoretischer Teil.

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts hat man die Tatsache beobachtet, daß chemische Elemente und Verbindungen derselben, die bisher als in Wasser unlöslich bekannt waren, unter gewissen Bedingungen doch eine besondere Art von Lösungen bilden können, die sich aber von den gewöhnlichen Lösungen dadurch unterscheiden, daß sie im allgemeinen zwar wie diese im durchfallenden Lichte klare Flüssigkeiten darstellen, im reflektierten Lichte dagegen opalisieren. Dieselben ließen sich auch, wie alle gewöhnlichen Lösungen filtrieren, und das Filtrat zeigte nachher genau dieselben Eigenschaften wie die ursprüngliche Lösung. Ferner war noch eine besonders merkwürdige Tatsache die, daß aus derartigen Lösungen durch Zusatz mitunter nur ganz minimaler Mengen von Elektrolyten der gelöste Körper wieder gallertartig abgeschieden wurde. Man hat sich nun längere Zeit mit diesen bloßen Tatsachen begnügt, ohne näher auf die Ursachen dieser sonderbaren Erscheinungen einzugehen, bis Graham, der große Forscher auf diesem Gebiete, sich mit den

Eigenschaften solcher Lösungen und der gelösten Stoffe selbst eingehend beschäftigte und zunächst dieselben auf ihre Diffusionsfähigkeit durch tierische Membranen untersuchte. Dabei fand er, daß diese eigenartigen Lösungen nicht diffundieren, wodurch sie sich ganz besonders von den in Wasser unter gewöhnlichen Bedingungen löslichen Stoffen, wie Salzen, Säuren, Basen, also allen Elektrolyten und den Nichtelektrolyten, wie Zucker, Harnstoff u. a. unterscheiden, indem letztere in wässrigen Lösungen durch tierische Membran in reines Wasser diffundieren. Als zweiten Hauptunterschied zog Graham ihre Kristallisationsfähigkeit in Betracht. Er fand, daß letztere Körper kristallinisch sind, die ersteren dagegen amorph und teilte hiernach sämtliche Körper in die zwei jetzt noch geltenden großen Klassen der Kristalloide und der Kolloide ein. Letztere studierte Graham ganz besonders. Er fand, daß ein jedes Kolloid auch einen gallertartigen, unlöslichen Zustand besitzt und teilte hiernach die Kolloide wieder nach ihrer Löslichkeit bezw. Unlöslichkeit in die „Sole“ und „Gele“ ein.

Eine wie große Rolle die Kolloide in der organischen Welt spielen, hatte schon Graham damals erkannt. Auf den von Graham gegebenen Grundlagen haben dann eine Reihe bedeutender Forscher der Neuzeit weiter gebaut, durch deren zahlreiche Arbeiten auch dieses Gebiet mehr und mehr aufgeklärt wurde. So sind in neuerer Zeit hauptsächlich auch die physikalischen und optischen Eigenschaften der kolloidalen Lösungen studiert worden, und man ist durch das Verhalten derselben: Zerstreuung eines einfallenden Lichtkegels, sowie Polarisation des durchgehenden natürlichen Lichtes zu der Überzeugung ge-

kommen, daß es sich hierbei nicht um Lösungen im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern nur um scheinbare Lösungen, um Pseudolösungen handele, in denen aber die einzelnen Teilchen so fein suspendiert sind, daß sie überhaupt nur mit geeigneten optischen Hilfsmitteln zu unterscheiden sind. Eine weitere Annahme, daß es sich bei kolloidalen Lösungen um Pseudolösungen handelt, beruht darauf, daß aus einer solchen das Kolloid durch Zusatz eines Elektrolyten abgeschieden werden kann, wobei es sich nicht, wie bei den Niederschlägen aus gewöhnlichen Lösungen, um chemische Umsetzungen handelt, denn die geringe Menge des Elektrolyten steht häufig in gar keinem Verhältnis zu der großen Menge des abgeschiedenen Kolloids. Besonders aufklärend für den Charakter der kolloidalen Lösungen als Pseudolösungen sind die Untersuchungen mit dem Ultramikroskop, mit dessen Hülfe man in kolloidalen Lösungen die fein suspendierten Partikelchen gemischt mit denen der Schutzkolloide durch Lichtreflexion wahrnehmen kann, während im Gegensatz hierzu eine gewöhnliche Salzlösung völlig klar erscheint. Schließlich sprechen noch für die Annahme von Pseudolösungen einige in neuer Zeit von Bredig ausgeführte Versuche, bei denen es dem Forscher gelungen ist, durch Elektrodenzerstäubung von Metalldrähten unter Wasser synthetisch kolloidale Sole z. B. von Platin, Gold und Palladium zu erhalten.

Durch die Untersuchungen Grahams ist nun der Weg zu weiteren interessanten Forschungen auf dem Gebiete der Kolloide eröffnet worden. Es gelang Hydroxyde, Metalle, Metallsulfide und andere Verbindungen in kolloidale Form überzuführen, und zwar hatte man sich bis in die neuere Zeit hinein

hauptsächlich nur damit beschäftigt, diese Elemente und Verbindungen in wasserlöslicher bezw. pseudowasserlöslicher Form, also als Hydrosole zu erhalten.

Aber schon Graham hatte einige Versuche gemacht, in den Hydrosolen das Wasser durch organische Lösungsmittel, wie z. B. durch Alkohol, Glycerin und andere zu ersetzen, was ihm auch gelungen ist, und nannte diese Kolloide dann allgemein Organosole, die Lösungen in Alkohol, Glycerin etc. nannte er entsprechend Alkosole, Glycerosole etc., und diese und analoge Bezeichnungen sind bis jetzt beibehalten worden.

Diese zuerst dargestellten Organosole wurden von Graham aus den Hydrosolen erhalten, indem dieselben mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, und so der Diffusion gegen absoluten Alkohol ausgesetzt wurden. Nach etwa 4 Wochen war das Wasser fast ganz in den inzwischen sehr oft erneuten absoluten Alkohol hinein diffundiert, und zurück blieb das Kolloid, welches nun in das Organosol übergegangen war. Es hatte dieselben Eigenschaften wie das Hydrosol, nur war es in Alkohol pseudolöslich, war außerdem aber bedeutend stabiler als das Hydrosol.

Graham hat hauptsächlich das Organosol der Kieselsäure eingehend studiert, als Organosol selbst dargestellt aber hat er fast alle seiner, als Hydrosole dargestellten Kolloide.

Außer den Grahamschen Arbeiten ist über Organosole bis zum Jahre 1906 nur sehr wenig publiziert worden. E. A. Schneider[1]), der für die Kenntnis der

1) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1164.

Kolloide sehr wertvolle Beiträge geliefert hat, stellte in analoger Weise, wie Graham die Kieselsäure, das Auroaurisulfid sowie das Silber, als Organosole, speziell als Äthylalkosole dar.

Weiter erwähnt sei ein Versuch von Blake[1]), der durch Eintauchen von 2 Silberelektroden in Äthylalkohol bei einer Spannung von 110 Volt durch Zerstäubung ein schwarzes Silberalkosol erhielt.

Sehr wertvolle und besonders umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiete der Organosole sind in allerneuester Zeit von dem schwedischen Forscher Swedberg in Upsala ausgeführt worden[2]). Demselben ist es gelungen, anlehnend an die Versuche von Blake[1]) zunächst das Silber als Methylalkosol zu erhalten. Seine weiteren Zerstäubungsversuche führten ihn zu sehr schönen Resultaten, indem es ihm auf diese Weise gelang, alle Metalle mit nur sehr wenig Ausnahmen, wie z. B. des Radiums als Organosole zu erhalten. Dabei benutzte er als Zerstäubungsflüssigkeit, da er anfangs mit Äthyläther keine sehr stabilen Produkte erhielt, bei seinen weiteren Versuchen Isobutylalkohol und bekam dadurch Isobutylalkosole, die ganz besonders stabile Organosole darstellten. Die Gewinnung von Salzen nach dieser Methode scheiterte gänzlich, da hierbei meist die kolloidalen Lösungen der Hydroxyde entstehen.

In allerneuester Zeit hat noch Béla Szilard[3]) eine Arbeit über ein Organosol veröffentlicht. Szi-

---

1) Amer. Journ. of Science 16, 431.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3616 (1905); 39, 1705 (1906).

3) Chem. Zentral-Blatt (1907 Ia).

lard gibt dabei an, daß durch Mischen von frisch gefälltem Thoriumhydrat mit Urannitratlösung und Erhitzen des Gemisches unter mindestens 15 Atmosphären auf 200° bei genügender Konzentration eine klare Flüssigkeit erhalten wird mit einem schweren rötlichen Niederschlag. Letzterer bildet beim Waschen mit Alkohol eine kolloidale Lösung, ist also auch als Organosol erhalten worden.

Mehr war bisher über Organosole nicht bekannt.

Ganz besonderes Interesse erregte eine vor 2 Jahren von A. Michael[1]) gemachte Mitteilung, welche zu sehr interessanten Forschungen Gelegenheit gab.

Michael hat in dieser Mitteilung über eigenartige Erscheinungen berichtet, die er bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriummalonsäureester und einige Derivate des letzteren wahrgenommen hat. Bekanntlich bildet sich, wenn man Chloressigester mit dem Natriummalonsäureester reagieren läßt, Äthenyltricarbonsäureester unter Abspaltung von Kochsalz im Sinne folgender Gleichung:

$$H{-}C{-}\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ Na\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + Cl\,CH_2\cdot COOC_2H_5 =$$

$$H{-}C{-}\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ CH_2COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Michael hat nun diese und auch einige andere analoge Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt und hat dabei die Wahrnehmung gemacht, daß wenn diese Versuche in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. in trockenem Benzol ausgeführt werden,

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3217 (1905).

eine Kochsalzabscheidung nicht stattfindet, sondern die Reaktionsprodukte stellten nach seinen Angaben gelbe bis orange gefärbte in auffallendem Lichte opalisierende, im durchfallenden Lichte klare Flüssigkeiten dar, bei denen durch Methyl- oder Äthylalkohol, ferner durch eine Spur Feuchtigkeit sowie durch Erhitzen bei höherer Temperatur im Bombenrohr sehr bald eine Spaltung herbeigeführt wird, indem sich unter diesen Verhältnissen das Kochsalz quantitativ kristallinisch abscheidet. Michael hat nun aus dem ganzen Verhalten der Reaktionsprodukte und aus den Analysenresultaten der von den Lösungsmitteln in vacuo befreiten Produkte, welche meist dicke ölige Flüssigkeiten darstellten, geschlossen, daß es sich hier um reine Additionsprodukte des Äthenyltricarbonsäureesters mit Kochsalz handelt, in deren Lösungen durch dissoziierende Flüssigkeiten der Zerfall dieser Adsorptionsverbindungen in den Äthenyltrikarbonsäureester sofort unter Abscheidung von Kochsalz herbeigeführt wird.

Diese Anschauungen Michaels hatten an und für sich nichts Unwahrscheinliches, aber seine Beobachtungen veranlassten ihn zu Untersuchungen von anderer Seite:

Die Tatsache, daß in benzolischer Lösung eine kristallinische Kochsalzabscheidung überhaupt nicht eingetreten ist, wo sie normaler Weise hätte eintreten müssen, sowie die Beschreibung über das Aussehen der Flüssigkeit führte C. Paal[1]) zu der Ansicht, daß es sich hierbei um die Entstehung kolloidaler Substanzen handeln müsse. Paal beschäftigte sich nun eingehend mit diesen Vorgängen und kam durch seine Forschungen zu der Überzeugung, daß es sich hier

1) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1436 (1906).

tatsächlich um kolloidale Produkte handelt. Zum Nachweise dieser Tatsache fand Paal in dem leicht flüchtigen Petroläther eine indifferente Flüssigkeit, durch welche es gelangt, in dem Reaktionsprodukt eine Flockenfällung hervorzubringen, die sich nachher genau unter denselben Eigenschaften in Benzol bezw. in dem ursprünglichen organischen Lösungsmittel löste. Diese Fällung enthielt sämtliches Kochsalz, während in dem Filtrat auch nicht die Spur davon mehr nachweisbar war. Daß es sich bei diesem Produkte aber nicht um ein chemisches Additionsprodukt handeln kann, geht daraus hervor, daß die Flockenfällung etwa 65% Kochsalz enthielt, während die Additionsverbindung des Äthenyltricarbonsäureesters mit Kochsalz eine Verbindung von der Formel: $C_{11}H_{18}O_6ClNa$ nur 18% Kochsalz haben darf. Der Alkaligehalt der Flockenfällung beträgt immer einige Prozente mehr, als für die gefundene Menge Kochsalz berechnet ist, und dieser Überschuß von Alkali ist als Natriumsalz vorhanden, organisch an eine höher molekulare, wahrscheinlich durch Kondensation entstandene Säure gebunden. Daß letzteres der Fall ist, ergibt sich aus der Neutralität der Lösungen gegen Lackmus, sowie durch das Auftreten einer Trübung, die meistens beim Ansäuern der Lösungen entsteht, und so haben wir in diesem Natriumsalz entsprechend allen anderen Kolloiden ebenfalls ein Schutzkolloid und können somit diese Halogenalkalikolloide in die große Klasse der Kolloide mit einreihen.

Nachdem im Anschluß an diese sehr interessanten Forschungen C. Paal und G. Kühn[1]) erfolgreiche

1) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2859, 2863 (1906).

Versuche angestellt hatten, das Chlor- und Bromnatrium auf diese und einige anderen Methoden als Organosole zu erhalten, beschäftigte ich mich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. C. Paal mit der Frage, ob es nicht auch möglich sei, die Kaliumhalogenide in kolloidaler Form als Organosole zu erhalten, und die experimentellen Versuche hierüber lieferten zum Teil sogar noch schönere und bessere Resultate, als bei den Natriumhalogeniden erzielt werden konnten.

Im allgemeinen läßt sich hierüber sagen, daß die Halogenkaliumorganosole, wie ich sie erhalten habe, bei weitem stabiler sind, als die des Halogennatriums, und daß die Prozentgehalte an Halogenkalium außerdem zum größten Teil sogar noch höher sind als die der Natriumhalogenide.

Etwas besonders interessantes habe ich bei einigen Versuchen beobachten können, und das war das Auftreten flüssiger Gele, über welche bisher in der ganzen Literatur noch nicht berichtet wurde. Sie bildeten sich, wenn die Kaliumchloridorganosollösung, die erhalten wurde durch Einwirkung von Chloressigester auf Kaliumäthylmalonsäureester, mehrere Stunden auf dem Dampfbade rückfließend erwärmt wurde. Äußerlich war der kolloidalen Flüssigkeit keine Veränderung anzusehen. Sie hatte vollkommen das Aussehen einer im durchfallenden Lichte klaren, im auffallenden Lichte schwach opalisierenden Organosollösung, und diese Eigenschaft behielt sie längere Zeit bei. Daß es sich aber hierbei doch nicht um ein Sol handelte, ging daraus hervor, daß, wenn diese scheinbare Organosollösung filtriert wurde, dieses Filtrat völlig klar war, während auf dem Filter das gallertartige Gel zurückblieb. C. Paal hat diesen Zustand als „flüssiges

Gel“ bezeichnet. Dieselbe Erscheinung konnte ich unter anderem auch bei einem Kaliumbromid wahrnehmen, welches durch Einwirkung von Phenacylbromid auf Kaliumäthylmalonsäureester in Benzollösung erhalten wurde. Hierbei wurde das Bromkalium schon direkt als flüssiges Gel erhalten.

Über die weiteren Resultate meiner Arbeit will ich im allgemeinen nur noch hervorheben, daß das Kaliumchlorid fast stets als Organosol erhalten wurde, in Benzollösung sowohl, wie in ätherischer Lösung, zum Teil besonders in Äther auch als festes Organosol. Die Produkte waren teilweise sehr stabil und besaßen dazu noch einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Kaliumchlorid. So z. B. erhielt ich bei der Einwirkung von Chloraceton auf den Kaliummalonsäureester in ätherischer Lösung ein Chlorkaliumorganosol, welches noch nach vier Stunden vollkommen unverändert als Organosol vorhanden war, obwohl es fast 83% Kaliumchlorid enthielt. Durch Einwirkung des Acetylchlorids auf den Kaliummalonsäureester und den Kaliumäthylmalonsäureester wurden noch bessere Resultate erhalten. Bei ersterem Versuch konnten in Benzol, sowie in Äther, Produkte isoliert werden, die zum Teil als Organosole noch abfiltriert wurden und in dieser Form einen Gehalt von nicht weniger als 96,4% Kaliumchlorid enthielten. Auch durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf den Kaliumäthylmalonsäureester wurde ein Chlorkaliumorganosol mit über 93% Chlorkalium erhalten.

Was das kolloidale Kaliumbromid betrifft, so besitzt dasselbe im allgemeinen eine größere Neigung in das Gel überzugehen, als das Kaliumchlorid. Aber es ist bei den meisten Versuchen doch gelungen, das-

selbe als Organosol zu erhalten und in sehr vielen Fällen auch als Organosol zu isolieren. Besonders bemerkenswert ist hierbei, daß diese Produkte trotz ihrer verhältnismäßig großen Stabilität doch einen sehr hohen Gehalt an Bromkalium enthalten. Hervorheben will ich hier nur die Produkte, welche erhalten wurden durch Einwirkung von Bromaceton auf den Kaliumäthyl- und den Kaliumbenzylmalonsäureester, sowie von Bromessigester auf den Kaliumäthylmalonsäureester in ätherischer Lösung. Alle die so erhaltenen Produkte waren feste, sehr stabile Bromkaliumorganosole, die sich zum Teil sogar einige Tage als feste Organosole aufbewahren ließen. Dazu besaßen sie teilweise einen Gehalt an Bromkalium bis zu 90%. Besonders sei noch das Organosol erwähnt, welches durch Einwirkung von Acetylbromid auf den Kaliummalonsäureester in ätherischer Lösung erhalten wurde. Dasselbe enthielt nicht weniger wie 98,8% Bromkalium.

Die Versuche das Kaliumjodid in kolloidaler Form zu erhalten, sind ebenfalls geglückt und von besonderem Interesse, da vorher die Versuche das Jodnatrium als Organosole zu erhalten, gescheitert sind, da sich das Jodnatrium bei den Reaktionen rasch als Gel abschied. Dagegen wurde bei vorliegender Arbeit das Jodkalium teilweise sogar als Organosol erhalten. Diese Organosole waren aber weit weniger beständig als die des Kaliumchlorids und -bromids, besaßen aber zum Teil einen recht hohen Gehalt an Kaliumjodid. So besaß z. B. ein Produkt, welches erhalten wurde durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf den Kaliumbenzylmalonsäureester in ätherischer Lösung einen Gehalt von 90,3% Jodkalium.

Im Anschluß an diese Arbeiten über die Organosole der Kaliumhalogenide stellte ich noch Versuche an Methyl- und Äthylkaliumsulfat als Kolloide zu erhalten, indem ich Methyl- bezw. Äthylsulfat auf den Kaliummalonsäureester einwirken ließ. Letzterer Versuch ergab kein besonders gutes Resultat, während ersterer ein fast reines Methylkaliumsulfat als Organogel mit nicht weniger als 99,5% Methylkaliumsulfat lieferte.

Endlich sei noch erwähnt, daß alle diese Kaliumhalogenide beim Trocknen in den Gelzustand übergehen. Sie haben dann nach völligem Trocknen ihre Eigenschaften als Organosol für immer eingebüßt.

Bei all den Versuchen der vorliegenden Arbeit über die Organosole der Kaliumhalogenide ist absolute Trockenheit der Gefäße sowohl, wie der angewandten Lösungsmittel unbedingt für ein gutes Gelingen erforderlich. Abgesehen von der leichten Explosivität des Kaliums bei Vorhandensein von Feuchtigkeit, verursacht eine Spur der letzteren sehr leicht Gelbildung oder gar kristallinische Abscheidung der Halogenide aus den Reaktionsflüssigkeiten.

Die praktische Ausführung der einzelnen Versuche wird im experimentellen Teil genau beschrieben.

Experimenteller Teil.

I. Kolloidales Chlorkalium.

Kaliummalonsäureester und Chloressigester.

A) in Benzol:

1a. 5 g Malonsäureester wurden in 100 g über Natrium getrockneten Benzols gelöst und in diese Lösung 1,2 g metallischen Kaliums in Drahtform, entsprechend einem Atom, eingetragen. Die Einwirkung des Kaliums auf den Malonsäureester ging langsam vor sich: die Flüssigkeit trübte sich anfangs etwas und ging dann allmählich in eine dicke, gelbe, gelartige Masse über, die zum Teil die noch unzersetzten Kaliumstückchen fest umschloß und so die weitere Einwirkung erschwerte. Es mußte daher der Kolbeninhalt fortwährend geschüttelt werden. Zum Schluß wurde auf dem Wasserbade noch etwas erwärmt. Die Reaktion war nach etwa $^3/_4$ Stunden beendigt: Die so erhaltene Kaliumverbindung des Malonsäureesters stellte eine gelartige einige schwammige stäbchenförmige Stückchen enthaltende dicke Flüssigkeit dar. Zu derselben gab ich nun einen kleinen Überschuß, also 4 g — berechnet für 1 Atom Kalium sind 3,8 g — Chloressigester, der erst in etwas trockenem Benzol gelöst wurde, hinzu und ließ das Gemisch reagieren, indem ich es rückfließend auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erwärmte mit aufsteigendem Kühler und auf denselben aufgesetztes Chlorcalciumrohr. Diese Vorsicht wurde gegen etwaiges Eindringen von Luftfeuchtigkeit über-

haupt bei sämtlichen Versuchen dieser Arbeit beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde dann durch Gaze koliert, um die stäbchenförmigen Stückchen von der sonst im durchfallenden Lichte fast klaren, im auffallenden Lichte opalisierenden kolloidalen Flüssigkeit zu trennen. Letztere wurde nun mit der mehrfachen Menge Petroläther versetzt, wodurch das entstandene Organosol des Chlorkaliums in Flocken ausfiel. In dieser Form war es wieder in Benzol löslich. Das durch Petroläther ausgefällte Organosol wurde nun 3 mal mit Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert, noch zweimal mit Petroläther nachgewaschen und in vacuo über Schwefelsäure und Paraffin von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit. Nach dem Trocknen war die Substanz rotgelb. Die wässrige Lösung derselben reagierte gegen Lackmus neutral.

Analysen:

Es gaben:

0,2096 g Substanz 0,2758 g AgCl.

Gefunden: 68,5 % KCl.

0,2187 g Substanz 0,2071 g K_2SO_4.

Gefunden: 42,5 % K.

Aus dem gefundenen AgCl ergibt sich 36,0 % K.

Es wurde also ein Plus von 6,5 % Kalium ermittelt, das wohl als Kaliumsalz einer höhermolekularen oganischen offenbar durch Kondensation entstandenen Säure mit in dem Niederschlag vorhanden war.

1 b. Dieser Versuch wurde mit denselben Ausgangsprodukten vorgenommen. Es gelangten hierbei diesmal zur Anwendung 11 g Malonsäureester, 250 ccm über Natrium getrockneten Benzols und 2,4 g metal-

lischen Kaliums in Drahtform. Die Einwirkung des Kaliums ließ ich diesmal ganz ohne Nachhülfe von Wärme vor sich gehen, indem ich fortwährend das Gemisch schüttelte. Die Reaktion ging wie bei dem vorigen Versuch vor sich und war nach etwa $^1/_2$ Stunde beendigt. Zu der so erhaltenen Kaliumverbindung des Malonsäureesters gab ich 8 g Chloressigester, der erst in etwas trockenem Benzol gelöst wurde, hinzu, erwärmte das Gemisch auf dem Wasserbade rückfließend 2 Stunden und ließ es erkalten. Die heiße Flüssigkeit war stark opalisierend; nach dem Erkalten war die Opalescenz fast ganz verschwunden und das Reaktionsprodukt stellte nun eine gelbe im durchscheinenden Licht fast klare, im reflektierten Lichte opalisierende Flüssigkeit dar. Die Stabilität des entstandenen Organosols war verhältnismäßig groß, da sich erst nach 24 Stunden Spuren davon als Gel aus der Benzollösung abgeschieden hatten. Die Benzollösung wurde nun in 2 Teile geteilt: α und β, und diese 2 Lösungen behandelte ich in folgender Weise weiter:

α) Aus der Lösung α wurde das Organosol mit Petroläther ausgefällt, die entstandene Flockenfällung mit Petroläther dekantiert, auf 1 Filter gebracht, mit Petroläther nachgewaschen, und über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet.

Analysen:

Es gaben:

0,2410 g Substanz 0,3550 g AgCl.

Gefunden: 76,6 % KCl.

0,3002 g Substanz 0,2886 g K_2SO_4.

Gefunden: 43,1 % K.

Die gefundene Menge KCl enthält nur 40,2 % K.

Es wurde also ein Plus von nicht ganz 3% Kalium gefunden, die also organisch gebunden in der Substanz mit vorhanden waren.

β) Die Lösung wurde zur Überführung in das Gel 6 Stunden auf dem Dampfbade rückfliessend erwärmt, darauf 12 Stunden stehen gelassen, worauf noch immer nicht vollständige Gelbildung eingetreten war. Ich versetzte also die Flüssigkeit nun mit der mehrfachen Menge Petroläther wodurch das Produkt in Flocken ausgefällt wurde, und überließ das Ganze so sich selbst 15 Stunden. Nach dieser Zeit war es bis auf Spuren in Gel übergegangen, denn in Benzol löste es sich nicht mehr, schied sich vielmehr aus demselben als gelbliche Gallerte ab, während in der überstehenden Benzolflüssigkeit nur noch Spuren von Alkalihalogen nachweisbar waren. Ich filtrierte dann das Gel von der Benzol-Petrolätherflüssigkeit ab, wusch einige Male mit Petroläther nach und trocknete dann den Rückstand über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo:

Analyse:

Es gaben:

0,4321 g Substanz 0,6851 g AgCl.

Gefunden: 82,5% KCl.

Wie hieraus hervorgeht, enthält das Gel etwas weniger adsorbierte Substanz.

1 c. Dieser Versuch wurde wie der vorige, aber nur mit der Hälfte des Materials und außerdem mit halb soviel Lösungsmittel ausgeführt. Es gelangten also hierbei zur Anwendung 5 g Malonsäureester, 50 g Benzol und 1,2 g Kalium in Drahtform. Nach beendigter Reaktion ließ ich auf die so erhaltene Kaliumverbindung des Malonsäureesters wieder den

geringen Überschuß, also 4 g Chloressigester, der erst in Benzol gelöst wurde, unter nicht ganz zweistündiger Erwärmung auf dem Dampfbade einwirken. Das Reaktionsprodukt stellte wieder, wie beim vorigen Versuch, nach dem Erkalten eine fast klare Flüssigkeit dar. Sie wurde nun mit Petroläther versetzt, wodurch das Organosol als in Benzol lösliche, in Äther aber unlösliche Flocken ausgefällt wurde. Dieser Niederschlag wurde nun mit Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet.

Analyse:

Es gaben:

0,2822 g Substanz 0,3813 g AgCl.

Gefunden: 70,3% KCl.

1 d. Das Organosol des Chlorkaliums wurde zunächst wieder, wie vorher, dargestellt durch Einwirkung von 4 g Chloressigester, der erst in etwas Benzol gelöst wurde, auf die wie oben bereitete Kaliumverbindung des Malonsäureesters. Das Reaktionsgemisch wurde ebenfalls wieder einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt, erkalten gelassen und die so gewonnene, das Organosol enthaltende gelbe ziemlich klare Flüssigkeit mit viel Petroläther versetzt, wodurch das Organosol wieder in Flocken ausgefällt wurde. Ich überließ so 15 Stunden das ausgefällte Organosol sich selbst, goß dann die Benzol-Petrolätherflüssigkeit ab, löste den Rückstand wieder in Benzol, fällte wieder mit Petroläther und wiederholte diese Operation noch zweimal. Das so dreimal gelöste und wieder gefällte Organosol, das sich im übrigen auch noch öfter in Benzol löste

und aus der Lösung wieder ausfällbar war, wurde nun unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet und analysiert:

Analyse:

Es gaben:

0,5382 g Substanz 0,7590 g AgCl.

Gefunden: 73,4% KCl.

Vor dem Trocknen war das Organosol in Benzol immer noch löslich.

B) in Xylol:

2. 5 g Malonsäureester wurden zuerst in 40 g Xylol gelöst und dann mit knapp 1,2 g metallischen Kaliums in Drahtform in Reaktion gebracht. Das Gemisch wurde $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt und dann, da die Reaktion noch nicht ganz beendigt war, noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die so erhaltene Kaliumverbindung des Malonsäureesters stellte eine schmutziggelbe gelartige Masse dar. Zu derselben gab ich einen Überschuß, diesmal 5,5 g Chloressigester, der erst in etwas Xylol gelöst wurde, hinzu, schüttelte den Kolbeninhalt anfangs und erwärmte das Gemisch darauf noch etwa $^3/_4$ Stunden im Wasserbade, wobei sich die Flüssigkeit aufhellte. Ich kolierte sie jetzt rasch, um sie von den geringen Mengen des abgeschiedenen rötlichen Rückstandes zu befreien. Die Lösung des Reaktionsproduktes war nun gelblich und nur sehr schwach opalisierend. Sie wurde nun mit viel Petroläther versetzt, wobei das Organosol wieder in Flocken ausgefällt wurde. Es wurde zweimal mit Petroläther dekantiert und unter einer Glasglocke

filtriert. Vor dem Trocknen war das Organosol noch in Benzol klar löslich, erst nach 15 Stunden schied eine solche Lösung das Kaliumchlorid als gelbes Gel ab. Nach dem Trocknen über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo war die Substanz hellgelb, in Wasser zu neutraler gelber Flüssigkeit löslich.

Analysen:

Es gaben:

0,4294 g Substanz 0,6435 g AgCl.

Gefunden: 78,0% KCl.

0,2480 g Substanz 0,2449 g K_2SO_4.

Gefunden: 44,4% K.

Der gefundenen Menge KCl entsprechen 40,9% K.

Es wurde also ein Überschuß von 3,5% Kalium gefunden, der organisch gebunden mit in der Analysensubstanz enthalten war.

Kaliummalonsäureester und Chloracetophenon.

3. Auf die, wie bei dem ersten Versuch aus 5 g Malonsäurester, 50 g über Natrium getrockneten Benzols und diesmal knapp 1,2 g metallischen Kaliums in Drahtform dargestellte Kaliumverbindung des Malonsäureesters ließ ich einen kleinen Überschuß, also 5 g — berechnet für ein Atom Kalium sind 4,83 g — Chloracetophenon, welches erst in getrocknetem Benzol gelöst wurde, einwirken. Das Reaktionsgemisch ließ ich nun etwa 16 Stunden gut verschlossen stehen, ohne zu erwärmen. Die Flüssigkeit war jetzt dunkelrot geworden und zeigte nur noch sehr geringe Opaleszenz. Ich goß sie nun von den am Boden des Kolbens befindlichen gelatinösen Stückchen ab und fällte aus derselben das Organosol mit Petroläther aus. Das Fällungsprodukt war orange bis gelb gefärbt und war

in Benzol klar löslich, in Äther unlöslich; erstere Lösung war durch Petroläther wieder ausfällbar; diese Fällung jedoch war nach $^3/_4$ Stunden bereits in das Gel übergegangen, während die mit Äther behandelte Probe noch nach 1 Stunde reines Organosol geblieben war, da sie sich noch klar in Benzol löste. Das orange bis gelb gefärbte Fällungsprodukt wurde dann nach dreimaligen Dekantieren mit Petroläther unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther noch einigemale nachgewaschen und über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet. Die Substanz war nach dem Trocknen gelb.

Analyse:

Es gaben:

0,3904 g Substanz 0,4606 g AgCl.

Gefunden: 61,4% KCl.

Der verhältnismäßig geringe Gehalt an KCl erklärt sich daraus, daß auch ein Teil des bei der Reaktion entstandenen Phenacylmalonsäureesters durch den Petroläther mit niedergeschlagen wurde und somit in das Analysenmaterial hinein gekommen ist. Ich führte also den Versuch in der Weise fort, daß ich die getrocknete Substanz, die ja inzwischen beim Trocknen in das Gel übergegangen und somit in Benzol nicht mehr löslich war, während der Phenacylmalonsäureester sich darin löst, auf ein Filter brachte und unter einer Glasglocke viermal heißes Benzol auf das Gel goß. Das Filtrat war dunkelorangerot und gab mit Petroläther wieder eine Flockenabscheidung in der aber Halogenalkali nicht nachweisbar war. Der auf diese Weise von der mit Petroläther mit ausgefällten organischen Substanz befreite Filterrückstand bestand nun aus einem dunkelbraunen Gel, welches

jetzt über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet wurde. Nach dem Trocknen war die Substanz hellgelb und ließ sich leicht zu grobem Pulver zerdrücken.

Analysen:

Es gaben:

0,3378 g Substanz 0,5056 g AgCl.

Gefunden: 77,9% KCl,

0,1896 g Substanz 0,1966 g K_2SO_4.

Gefunden: 46,6% K.

Die gefundene Menge KCl enthält aber nur 40,9% K.

Es wurde also ein Plus von über 5% Kalium ermittelt, die also organisch gebunden mit in dem Analysenprodukt enthalten waren.

Kaliummalonsäureester und Chloraceton.

A) in Benzol:

4. Die wie beim ersten Versuch aus 5 g Malonsäureester, 60 g über Natrium getrockneten Benzols und 1,1 g metallischen Kaliums in Drahtform dargestellte Kaliumverbindung des Malonsäureesters brachte ich mit einem kleinen Überschuß, also mit 3,3 g — berechnet auf 1 Atom Kalium sind 2,98 g — Chloraceton, das vorher in trocknem Benzol gelöst war, in Reaktion, indem ich das Gemisch, ohne es zu erwärmen, nur schüttelte.

Die Einwirkung begann sehr bald, indem sich die Flüssigkeit rötete. Nach etwa $^3/_4$ Stunden begann das bei der Reaktion gebildete Organosol, allerdings nur in geringen Mengen, in das Gel überzugehen, welches sich aus der Benzolflüssigkeit ausschied. Letztere wurde jetzt mit Petroläther versetzt, wodurch sich

das Reaktionsprodukt flockig abschied. Dieser flockige Niederschlag wurde zweimal mit Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert und noch dreimal mit Petroläther nachgewaschen. Vor dem Trocknen war das flockig ausgefällte Organosol gelblich rot, in Äther unlöslich und in Benzol noch teilweise löslich. Es wurde nun wie üblich über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet.

Analysen:

Es gaben:

0,4378 g Substanz 0,5646 g AgCl.

Gefunden: 67,1% KCl.

0,3774 g Substanz 0,3428 g K_2SO_4.

Gefunden: 40,8% K.

Der gefundenen Menge KCl entsprechen 35,2% K.

Es waren also 5,6% Kalium noch organisch gebunden in der Substanz enthalten.

B) in Äther:

5. Dieser Versuch wurde analog dem vorigen ausgeführt. Zur Anwendung gelangten hierbei 5 g Malonsäureester, 60 g absoluter über Natrium getrockneter Äther und 1,1 g metallisches Kalium in Drahtform. Nach Beendigung der Einwirkung brachte ich die so erhaltene Kaliumverbindung des Malonsäureesters mit 3,3 g Chloraceton, welches erst in absolutem Äther gelöst wurde, durch Erwärmen auf dem Dampfbade in Reaktion. Dabei wurde das Produkt allmählich gelblich und die Flüssigkeit trübte sich. Das so erhaltene Reaktionsprodukt, das sich nur langsam zu Boden setzte, war selbst noch nach 15 Stunden in Benzol klar löslich, erwies sich also als ein verhältnismäßig recht stabiles Organosol in fester Form.

Es wurde nun mit Äther dekantiert, aufs Filter gebracht, dreimal unter einer Glasglocke mit Äther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Die Substanz war nach dem Trocknen gelb mit einem Stich ins rötliche.

Analysen:

Es gaben:

0,4045 g Substanz 0,6445 g AgCl.

Gefunden: 82,9% KCl.

0,4888 g Substanz 0,4996 g K_2SO_4.

Gefunden: 45,9% K.

Die gefundene Menge KCl enthält 43,5% K.

Es waren also nur etwas über 2% Kalium organisch gebunden mit in die Substanz hineingekommen.

Kaliummalonsäureester und Acetylchlorid.

A) in Benzol:

6. Zur Anwendung gelangten 5 g Malonsäureester, 50 g über Natrium getrockneten Benzols und 1,1 g metallischen Kaliums in Drahtform. Nach beendigter Einwirkung wurden in die so erhaltene Kaliumverbindung des Malonsäureesters 3,5 g — berechnet auf 1 Atom Kalium sind 2,45 g — Acetylchlorid, welches erst mit etwas Benzol vermischt wurde, eingetragen. Die Reaktion trat sofort ein, indem sich die Flüssigkeit von selbst erwärmte und zum Teil das gebildete Chlorkalium als Gel abschied. Kristallinische Abscheidung fand nicht statt. Die klare Benzolflüssigkeit wurde nun rasch von dem abgesetzten Gel abgegossen; ich bezeichne sie mit α. Die gelhaltige Flüssigkeit β wurde noch kurze Zeit sich selbst überlassen.

Die Lösung α, die das Chlorkalium noch als Organosol enthielt, wurde mit Petroläther gefällt und

das Fällungsprodukt, welches in Benzol klar löslich war, nach einigen Stunden mit Petroläther dekantiert, abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet.

Analyse:

Es gaben:

0,3085 g Substanz 0,5550 g AgCl.

Gefunden: 93,6% KCl.

Die Flüssigkeit β wurde einige Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich noch mehr Gel abgeschieden. Dasselbe wurde nun unter einer Glasglocke abfiltriert, dreimal mit Benzol, und zum Schluß noch einmal mit Petroläther nachgewaschen. Letzteres geschah zu dem Zwecke, daß durch den Petroläther das Benzol verdrängt werden sollte, da bei dem Trocknen über Paraffin der Petroläther viel besser vom Paraffin absorbiert wird, als das Benzol. Der Filterrückstand wurde nun über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet.

Analyse:

Es gaben:

0,2609 g Substanz 0,4814 g AgCl.

Gefunden: 96,0% KCl.

B) in Äther:

7. Zu diesem dem vorigen analogen Versuche wurde erst in üblicher Weise die Kaliumverbindung des Malonsäureesters aus 5 g Malonsäureester, 30 g über Natrium getrockneten Äthers und 1,1 g metallischen Kaliums hergestellt, und diese mit 3,7 g Acetylchlorid, welches erst in absolutem Äther gelöst wurde, in Reaktion gebracht. Die Einwirkung ging sehr heftig unter Wärmeentwickelung vor sich, wobei sich die

Flüssigkeit gelb färbte. Diese gelbe Farbe ging aber sehr bald wieder in farblos über. Nach etwa 5 Minuten wurde eine Probe des entstandenen weißen in Äther unlöslichen Sedimentes mit Benzol versetzt. Es trat sofort Lösung zu einer klaren Flüssigkeit ein, aus der sich allerdings nach kurzer Zeit wasserhelles Gel abschied. Das weiße Sediment des Reaktionsproduktes wurde noch als Organosol durch Filtration unter einer Glasglocke von der Ätherflüssigkeit getrennt und der Filterrückstand noch dreimal mit Äther nachgewaschen. Nach dem Ablaufen des Letzteren war das Organosol bereits in das wasserhelle Gel übergegangen, da sich eine Probe nicht mehr in Benzol löste. Es wurde nun über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet und analysiert.

Analyse:

Es gaben:

0,4032 g Substanz 0,7470 g AgCl.

Gefunden: 96,4% KCl.

Kaliumäthylmalonsäureester und Chloressigester.

A) in Benzol:

8. 3 g Äthylmalonsäureester wurden in 30 g über Natrium getrockneten Benzols gelöst und in diese Lösung etwas weniger als berechnet, also 0,5 g — berechnet sind 0,6 — metallischen Kaliums in Drahtform eingetragen. Das Kalium wurde sehr rasch angegriffen, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte. Schon nach 2 Minuten war alles Kalium verschwunden und die Reaktion somit beendigt. Die so erhaltene Kaliumverbindung des Äthylmalonsäureesters stellte nun eine gelbliche dickliche Flüssigkeit dar. Auf diese ließ ich jetzt einen geringen Überschuß, also 2 g — berechnet für

1 Atom Kalium sind 1,9 g — Chloressigester, der erst in wenig trocknem Benzol gelöst wurde, einwirken, indem ich das Gemisch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erwärmte, worauf die Mischung in eine gelbe, ganz klare Flüssigkeit übergegangen war, die das Chlorkalium als Organosol enthielt. Nach einer Stunde hatte sich nichts daran geändert. Das Organosol wurde nun mit viel Petroläther ausgefällt, noch zweimal mit Petroläther dekantiert und 5 Stunden sich selbst überlassen. Auch nach dieser Zeit hatte es seine Eigenschaften als Organosol unverändert beibehalten, da es sich immer noch in Benzol klar löste. Es wurde nun abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen. Nach völligem Ablaufen des Petroläthers war es nicht mehr in Benzol löslich, es war also in dieser Zeit die Gelbildung eingetreten. Das Produkt wurde nun über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo von den letzten Resten des Petroläthers befreit und analysiert. Die getrocknete Substanz bildete eine zerreibliche amorphe, gelbe Masse.

Analyse:

Es gaben:

0,2369 g Substanz 0,3248 AgCl.

Gefunden: 71,3% KCl.

B) in Äther:

9. Zur Anwendung kamen hierbei 5 g Äthylmalonsäurecester, 30 g absoluter, über Natrium getrockneter Äther als Lösungsmittel und etwas weniger als berechnet, also 0,9 g metallisches Kalium in Drahtform. Das Kalium wirkte wieder sehr rasch, wie in der benzolischen Lösung auf den Äthylmalonsäureester ein, indem sich dabei die ganze Mischung ein wenig erwärmte.

Nach 2 Minuten war bereits das ganze Kalium verschwunden. Die so gewonnene Kaliumverbindung des Äthylmalonsäureesters hatte etwa das Aussehen einer grauweissen milchigen Gallerte. Dieselbe brachte ich nun mit einem Überschuß, also mit 4 g — berechnet für 1 Atom Kalium sind 3,2 g — Chloressigester, der erst in etwas absolutem Äther gelöst wurde, in Reaktion. Äußerlich war ein Dünnflüssigwerden der Mischung wahrzunehmen. Letztere wurde jetzt bei einem Versuch 1 Stunde, bei einem zweiten Versuch 25 Minuten erwärmt und bei einem dritten Versuch nur $^1/_2$ Minute kalt geschüttelt. In allen drei Fällen konnte das Reaktionsprodukt nur als Gel erhalten werden, welches in Benzol eigenartig schillernd, suspendiert war. Die Filtrate dieser Benzollösungen blieben auf Zusatz von Petroläther unverändert klar. Ich versetzte also das bei dem letzten Versuch erhaltene Gel, nachdem ich das Produkt noch 3 Minuten auf dem Dampfbade erwärmt und dann erkalten gelassen hatte, mit Petroläther, dekantierte noch dreimal damit, filtrierte ab, wusch den Niederschlag zweimal mit Petroläther nach und trocknete die Substanz über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo. Nach dem Trocknen besaß sie ein gelblich weißes Aussehen, war in Wasser klar löslich und gab auf Zusatz von Salpetersäure keine Veränderung.

Analysen:

Es gaben:

0,2768 g Substanz 0,2568 g AgCl.

Gefunden: 48,3% KCl.

0,2146 g Substanz 0,1665 g K_2SO_4.

Gefunden: 34,8% K.

der gefundenen Menge KCl entsprechen 25,3% K.

Es waren also noch 9,5 % Kalium organisch gebunden in der Substanz vorhanden.

Kaliumäthylmalonsäureester und Chloracetophenon.

A) in Benzol:

10. Zur Anwendung gelangten 5 g Äthylmalonsäureester, 30 g über Natrium getrockneten Benzols als Lösungsmittel und 0,9 g metallisches Kalium in Drahtform. Das Gemisch erwärmte sich diesmal rasch von selbst, so daß der Kaliumdraht zum Schmelzen kam und sich zu klumpigen Stücken vereinigte. Dies erschwerte die Einwirkung des Kaliums, so daß fortwährend geschüttelt und zur völligen Lösung des Kaliums zum Schluß auf dem Wasserbade noch erwärmt werden mußte. Die so erhaltene Lösung des Kaliumäthylmalonsäureesters war nun eine gelbe, undurchsichtige Flüssigkeit. Ich trug jetzt 5 g — berechnet für 1 Atom Kalium sind 4 g — Chloracetophenon, das erst in Benzol gelöst wurde, in dieselbe ein. Die Reaktion begann sofort, indem das Reaktionsprodukt bald eine rötliche schäumende Flüssigkeit darstellte, die sich nach etwa 2 Minuten langem Erwärmen vollständig klärte und das Aussehen einer klaren Kaliumdichromatlösung besaß, an der selbst nach 4 Stunden keine Veränderung wahrzunehmen war. Um das Organosol des Chlorkaliums aus derselben zu isolieren, mußte sie mit etwas Petroläther versetzt werden, trotz der Befürchtung, daß der bei der Reaktion außerdem entstandene, in Petroläther ebenfalls schwer lösliche Phenacyläthylmalonsäureester zum Teil mit ausfallen würde. Ich versetzte daher die Flüssigkeit nur mit sehr wenig Petroläther, ließ einige Zeit stehen und

untersuchte dann das Fällungsprodukt, das sich aber schon nach kurzer Zeit als Gel erwies, da eine Probe davon sich zwar scheinbar in Benzol löste, das Filtrat dieser Benzollösung aber auf Zusatz von Petroläther nicht mehr reagierte. Ich filtrierte den Niederschlag nun ab, wusch ihn etwas mit einer Benzol-Petroläthermischung nach und trocknete ihn über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo. Nach dem Trocknen war die Substanz rot und sehr hygroskopisch. Sie löste sich in Wasser unter Abscheidung von viel organischer Substanz, die vor der Chlorbestimmung abfiltriert wurde.

Analysen:

Es gaben:

0,3195 g Substanz 0,3983 g AgCl.

Gefunden: 64,9 % KCl.

0,2635 g Substanz 0,2319 g K_2SO_4.

Gefunden: 39,5 % K.

Der gefundenen Menge KCl entsprechen 34,0 % K, so daß 5,5 % Kalium organisch gebunden waren.

Der verhältnismäßig niedrige Chlorkaliumgehalt war unter den obwaltenden Umständen vorauszusehen, und ist wohl hauptsächlich auf etwas mit in den Niederschlag hineingekommenen Phenacyläthylmalonsäureester zurückzuführen.

B) in Äther:

11. Nach Überführung des Äthylmalonsäureester in die Kaliumverbindung in ätherischer Lösung (5 g Äthylmalonsäureester: 0,9 g metallisches Kalium) wie oben angegeben[1]), ließ ich auf das so erhaltene Produkt wieder 5 g — berechnet sind 4 g — Chloraceto-

1) cf. Versuch 9.

phenon, das erst in absolutem Äther gelöst wurde, einwirken, indem dabei nur geschüttelt wurde, ohne das Gemisch zu erwärmen. Die Flüssigkeit färbte sich bald gelb bis orange und wurde dann 6 Stunden sich selbst überlassen, worauf sich das entstandene Organosol des Chlorkaliums als graugelbe, sehr fein verteilte Masse am Boden des Kolbens abgesetzt hatte. Es war verhältnismäßig stabil, da es noch nach 6 Stunden in Benzol klar löslich war. Es wurde nun unter einer Glasglocke abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Etwas von dem graugelben festen Organosol ging infolge der feinen Verteilung mit durchs Filter und war sogar noch am nächsten Tage als Organosol vorhanden, erwiesen durch seine vollkommene Löslichkeit in Benzol. Es wurde nochmals aufs Filter gebracht und mit zur Analyse verwendet, nachdem es zuvor in üblicher Weise über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet war. Die so getrocknete Substanz war hellgelb. Sie löste sich in Wasser unter Abscheidung von etwas gelber organischer Substanz, die auch durch Erwärmen auf dem Wasserbade nicht in Lösung gebracht werden konnte und vor der Analyse durch Filtration beseitigt wurde.

Analysen:

Es gaben:

0,1916 g Substanz 0,2760 g AgCl.

Gefunden: 74,9 % KCl.

0,2985 g Substanz 0,2816 g K_2SO_4.

Gefunden: 42,4 % K.

Die gefundene Menge KCl enthält aber 39,3 % K, mithin waren etwa 3 % Kalium organisch gebunden außerdem noch in der Substanz.

Kaliumäthylmalonsäureester und Chloraceton.

A) in Benzol:

12. Durch Eintragen von 0,9 g metallischen Kaliums in eine Lösung des Äthylmalonsäureesters in getrocknetem Benzol (5 g Ester: 30 g Benzol) stellte ich erst die Kaliumverbindung des Äthylmalonsäureesters her und brachte dieselbe mit einem Überschuß, also mit 3 g — berechnet für 1 Atom Kalium sind 2,5 g — Chloraceton, das erst mit etwas Benzol verdünnt wurde, in Reaktion. Die Einwirkung begann sehr bald, bereits beim Schütteln, unter Wärmeentwicklung, indem sich die Flüssigkeit gleichzeitig rötete. Nach etwa 3 Minuten langem Schütteln hatte die Flüssigkeit das Aussehen einer klaren Kaliumdichromatlösung. Das Chlorkalium war in ihr als Organosol enthalten. Dasselbe wurde nun mit Petroläther ausgefällt, einmal damit dekantiert und abfiltriert. Das auf dem Filter zurückgebliebene Produkt war nach kurzer Zeit in Benzol scheinbar löslich, das Filtrat dieser Lösung aber war farblos und gab auf Zusatz von Petroläther keine Veränderung mehr. Nun wurde der Filterrückstand noch zweimal mit Petroläther nachgewaschen und dann über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Er hatte nach dem Trocknen eine dunkelbraune Farbe, war zähe und löste sich vollständig klar in Wasser zu einer gelben, gegen Lackmus neutralen Flüssigkeit. Beim Ansäuern mit Salpetersäure trat Entfärbung der Lösung ein, aber eine wesentliche Trübung entstand nicht.

Analyse:

Es gaben:

0,2675 g Substanz 0,3122 g AgCl.

Gefunden: 60,7 % KCl.

B) in Äther:

13. Es kamen zur Anwendung 5 g Äthylmalonsäureester, 30 g absoluter Äther als Lösungsmittel und 0,9 g metallisches Kalium in Drahtform. Nach beendigter Einwirkung[1]) ließ ich die so bereitete Kaliumverbindung des Äthylmalonsäureesters wieder mit 3 g Chloraceton[2]), das erst in absolutem Äther gelöst wurde, in Reaktion treten. Dies Gemisch erwärmte sich dabei derart, daß der Äther zum Sieden kam, wobei sich die schon anfangs trübe Flüssigkeit gelb bis orange färbte. Nach einigen Minuten war das Reaktionsprodukt in Benzol mit gelber bis orangegelber Farbe klar löslich. Das bei der Reaktion gebildete Kaliumchlorid war also in der ätherischen Lösung als festes Organosol erhalten worden. Die Benzollösung dieses Organosoles war nicht besonders stabil, denn schon nach nicht zu langer Zeit schied sie das Produkt als Gel ab. Nach etwa 4 Stunden wurde das feste Organosol unter einer Glasglocke durch Filtration vom Äther getrennt. Eine Probe des noch ätherfeuchten Filterrückstandes war auch noch teilweise in Benzol löslich, da in dem Filtrat davon das Organosol mit Petroläther noch durch eine Trübung gekennzeichnet werden konnte. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wurde dann noch zweimal mit Äther nachgewaschen und in üblicher Weise über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen haftete er wie ein rotbrauner glänzender Überzug fest am Filter. Die anhaftenden Filtrierpapierfasern konnten schwer vollständig von

1) cf. Versuch 9.
2) cf. Versuch 12.

dem Produkt entfernt werden, wodurch eine genaue Analyse erschwert wurde. Daher wiederholte ich diesen Versuch in der Weise, daß ich das Organosol nicht direkt vom Äther abfiltrierte, in dem es ja äußerst fein verteilt war, sondern ich versetzte das Reaktionsprodukt mit Petroläther, wodurch das Organosol bedeutend grobflockiger wurde, und sich dadurch die Filtration bedeutend erleichterte. Das so behandelte Organosol aber besaß bei weitem nicht die Stabilität des Produktes, bei welchem ein Versetzen mit Petroläther unterblieben ist. Das mit Petroläther versetzte Organosol wurde nun noch dreimal mit Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Die getrocknete Substanz bestand aus gelben und dunkelbraunen kleinen Stückchen. Dieselben wurden nochmals gepulvert, evacuiert und analysiert. Die Substanz war in Wasser mit orangegelber Farbe löslich. Die wässrige Flüssigkeit wurde auf Zusatz von Salpetersäure hellgelb opalisierend.

Analysen:

Es gaben:

0,3011 g Substanz 0,4292 g AgCl.

Gefunden: 74,2 % KCl.

0,3461 g Substanz 0,3312 g K_2SO_4.

Gefunden: 43,0 % K.

der gefundenen Menge KCl entsprechen 39,0 % K. Also waren noch 4 % Kalium organisch gebunden in dem Produkt enthalten.

Kaliumäthylmalonsäureester und Acetylchlorid.

A) in Benzol:

14. Zunächst gelangten zur Überführung des Äthylmalonsäureesters in die Kaliumverbindung 5 g Äthylmalonsäureester, 30 g über Natrium getrockneten Benzols als Lösungsmittel und wieder 0,9 g metallisches Kalium in Drahtform zur Anwendung. Nach beendigter Einwirkung[1]) ließ ich auf die so erhaltene Kaliumäthylmalonsäureesterlösung 2,5 g — berechnet für 1 Atom Kalium sind 1,9 g — Acetylchlorid, welches erst in etwas Benzol gelöst wurde, reagieren. Die Umsetzung trat sofort unter Bildung eines hellgelben flüssigen Geles ein, welches sich an den Glaswandungen bezw. einzelnen Berührungsstellen des Kolbens gelatinös abschied. Die Flüssigkeit selbst war gelb und fast ganz klar. Sie wurde einige Stunden sich selbst überlassen. Auch nach dieser Zeit war äußerlich eine Veränderung nicht wahrnehmbar. Eine kleine Probe der gelben Flüssigkeit wurde filtriert; sie lief wasserhell durchs Filter und dieses Filtrat gab mit Petroläther keine Fällung, während auf dem Filter selbst ein gelbliches Gel zurückgeblieben war. Wahrscheinlich ist nur durch Berührung der Flüssigkeit mit den Glaswandungen oder schon durch minimale Spuren von Luftfeuchtigkeit so plötzliche Gelbildung herbeigeführt worden. Ich versetzte nun das gesamte Reaktionsprodukt mit Petroläther, wodurch eine reichliche grauweise Flockenfällung bewirkt wurde. Dadurch wurde die Filtration sehr erleichtert. Nach dreimaligen Dekantieren mit Petroläther wurde der

1) cf. Versuch 8.

Rückstand unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und in vacuo über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Die Substanz war nach dem Trocknen weiß.

Analyse:

Es gaben:

0,3499 g Substanz 0,6474 g AgCl.

Gefunden: 96,3 % KCl.

B) in Äther:

15. Wie bei dem vorigen Versuch gelangten 5 g Äthylmalonsäureester, diesmal in 30 g absolutem Äther gelöst, und 0,9 metallisches Kalium in Drahtform zur Verwendung. Nachdem der Äthylmalonsäureester so in die Kaliumverbindung übergeführt war[1]), gab ich zu letzterer wieder, wie bei Versuch 14, 2,5 g Acetylchlorid, das erst in etwas absolutem Äther gelöst war, hinzu und führte die Reaktion nur durch Schütteln herbei. Nach etwa einer Minute war das Produkt äußerlich unverändert, allmählich aber setzte sich ein grauweißer Bodensatz ab. Eine Probe dieses Bodensatzes war in Benzol klar löslich ohne baldige Abscheidung von Gel. Es war also das Kaliumchlorid bei diesem Versuch in absolut ätherischer Lösung als Organosol erhalten worden. Dasselbe wurde nun unter einer Glasglocke vom Äther abfiltriert, noch viermal mit absolutem Äther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz grauweiß und in Wasser klar löslich.

Analyse:

Es gaben:

0,3063 g Substanz 0,5520 g AgCl.

Gefunden: 93,8 % KCl.

1) cf. Versuch 9.

Kaliumbenzylmalonsäureester und Chloressigester.

A) in Benzol:

16. Die Darstellung des Kaliumbenzylmalonsäureesters erfolgte in analoger Weise wie die des Kaliumäthylmalonsäureesters. Es wurden 0,6 g — berechnet sind 0,78 g — metallisches Kalium in Drahtform auf eine Lösung von 5 g Benzylmalonsäureester in 30 g getrocknetem Benzol einwirken gelassen. Das Kalium reagierte sehr rasch unter Wärmeentwickelung. Schon nach etwa 2 Minuten war es vollständig von dem Benzylmalonsäureester gelöst worden. Das Reaktionsprodukt stellte eine gelbliche gelartige Flüssigkeit dar. In dieselbe wurde nun ein kleiner Überschuß, also 3 g — berechnet für die bestimmte Menge Kalium sind 2,44 g — Chloressigester, der erst in etwas Benzol gelöst wurde, eingetragen. Das Gemisch überließ ich, nachdem ich es etwas geschüttelt hatte, $^3/_4$ Stunden sich selbst, nach welcher Zeit es sich verflüssigt hatte. Eine Probe desselben wurde filtriert und im Filtrat mit Petroläther eine Flockenfällung hervorgerufen, in der mit Wasser Salpetersäure und Silbernitrat Chlor nachgewiesen wurde. Das Organosol ließ sich aus der filtrierten Benzollösung auch mit Äther in Flockenform ausfällen. Diese Ätherausfällung wurde nach $3^1/_2$ Stunden mit dem gesamten filtrierten Reaktionsprodukt vorgenommen, eine Stunde stehen gelassen, darauf zweimal mit Äther dekantiert und dann, da die abgegossene ätherische Flüssigkeit mit Petroläther gemischt, keine Veränderung gab, mit diesem versetzt, noch dreimal damit dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen. Petrolätherfeucht war der Filterrückstand

immer noch in Benzol löslich. Er wurde nun wie üblich über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz fast weiß, in Wasser klar löslich. Die wässrige, gegen Lackmus neutral reagierende Lösung veränderte sich auf Zusatz von Salpetersäure nicht.

Analysen:

Es gaben:

0,2210 g Substanz 0,3126 g AgCl.

Gefunden: 73,6 % KCl.

0,2288 g Substanz 0,2228 g K_2SO_4.

Gefunden: 43,7 % K.

Die gefundene Menge KCl enthält aber nur 38,6 % K.

Es waren also außerdem 5,1 % Kalium organisch gebunden in der Substanz vorhanden gewesen.

B) in Äther:

17. Die Kaliumverbindung des Benzylmalonsäureesters in ätherischer Lösung wurde analog der in benzolischer Lösung hergestellt, indem wieder 0,6 g metallisches Kalium in Drahtform in eine absolut ätherische Lösung, enthaltend 5 g Benzylmalonsäureester und 30 g absoluten Äther, eingetragen wurde. Das Kalium wirkte wieder sehr rasch unter Aufschäumen des Gemisches ein, und schon nach $1^1/_2$ Minuten war die Reaktion beendigt; die so entstandene Kaliumbenzylmalonsäureesterlösung stellte eine fast wasserhelle klare Flüssigkeit dar mit nur einem geringen Stich ins Gelbliche. Zu derselben wurden wieder 3 g vorher in absolutem Äther gelösten Chloressigesters zugegeben. Schon nach etwa 1 Minute begann sich das Reaktionsgemisch milchig zu trüben, und innerhalb 5 Minuten war allmählich ein voluminöser amorpher weißer Niederschlag

entstanden, von dem sich eine Probe in Benzol ohne Gelabscheidung klar löste. Das Produkt war also in dieser absolut ätherischen Lösung als festes Organosol erhalten worden. Es wurde nun mit viel Äther behandelt, absetzen gelassen, nach 2 Stunden nochmals mit Äther und dann später noch zweimal mit Petroläther dekantiert und so über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen war der Niederschlag immer noch unverändertes Organosol geblieben, indem er mit denselben Eigenschaften, wie am Tage vorher, noch in Benzol löslich war. Der gesamte Niederschlag wurde nun unter einer Glasglocke abfiltriert, der Filterrückstand zweimal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz hellgelb und löste sich klar in Wasser. In der wässrigen Lösung brachte Salpetersäurezusatz eine geringe Opaleszenz hervor.

Analyse:

Es gaben:

0,2103 g Substanz 0,3045 g AgCl.

Gefunden: 75,3% KCl.

Kaliumbenzylmalonsäureester und Chloraceton.

A) in Benzol:

18. Zur Anwendung gelangten 3,5 g Benzylmalonsäureester, 30 g trockenes Benzol als Lösungsmittel und 0,4 g — berechnet für 1 Atom sind 0,55 g — metallisches Kalium. Nach beendigter Einwirkung des Kaliums wurden zu der so erhaltenen Kaliumverbindung des Benzylmalonsäureesters 1,6 g — berechnet sind 1,3 g — Chloraceton, welches erst in etwas Benzol gelöst wurde, zugegeben. Die Reaktion trat sofort

beim Zugießen der Chloracetonlösung ein, indem sich die Flüssigkeit rötete, und bald das Aussehen einer klaren Kaliumdichromatlösung annahm. Eine Probe davon wurde filtriert und in diesem Filtrat einerseits mit Petroläther eine Flockenfällung hervorgerufen, und andererseits mit wässriger salpetersaurer Silbernitratlösung Halogen nachgewiesen. Als Filterrückstand blieb fast nichts, so daß das Produkt fast vollkommen als Organosol vorhanden war. Die rote Reaktionsflüssigkeit wurde jetzt $^1/_4$ Stunde sich selbst überlassen, unter einer Glasglocke darauf filtriert, und das Filtrat nach einer weiteren $^1/_2$ Stunde mit Petroläther versetzt. Es entstand ein orangeroter flockiger Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzte; die überstehende hellgelbe, schwach opalisierende Benzol-Petrolätherflüssigkeit wurde abgegossen, das zurückgebliebene Organosol zunächst zweimal mit Petroläther dekantiert und unter Petroläther gut verschlossen über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen, also im ganzen nach 16 Stunden, war fast das ganze Organosol als solches erhalten geblieben, denn eine Probe davon war immer noch, wie am Tage vorher, in Benzol mit gelber Farbe löslich, und in dem Filtrate davon konnte einerseits mit Petroläther das Organosol in Flocken wieder ausgefällt werden, andererseits war mit wässriger, salpetersaurer Silbernitratlösung Halogen nachweisbar, während auf dem Filter kein wesentlicher Rückstand von Gel zurückgeblieben war. Das gesamte Organosol wurde nun noch einmal mit Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert, zweimal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Die trockene Substanz war dunkelbraun, schmierig

und sehr hygroskopisch, in Wasser zu klarer gelber neutraler Flüssigkeit löslich, die auf Zusatz von Salpetersäure sich entfärbte und klar blieb.

Analyse:

Es gaben:

0,2243 g Substanz 0,2405 AgCl.

Gefunden: 55,8 % KCl.

B) in Äther:

19. Zur Anwendung kamen: 5 g Benzylmalonsäureester, 30 g absoluter getrockneter Äther und 0,6 g metallisches Kalium in Drahtform. Die Reaktion ging wie früher[1]) vor sich. Mit dem so gewonnenen Kaliumbenzylmalonsäureester ließ ich wieder 2,3 g — berechnet sind 1,9 g — Chloraceton, das erst in etwas absolutem Äther gelöst wurde, reagieren. Die Einwirkung begann sofort, indem sich die Flüssigkeit rötete und gleichzeitig stark trübte. Schon nach einigen Minuten hatte sich ein orangeroter Niederschlag abgesetzt, von dem eine Probe in Benzol zu klarer rötlichgelber Flüssigkeit löslich war, deren Filtrat mit Petroläther versetzt, eine orangefarbene Flockenfällung ergab, in der auf Zusatz von wässriger, salpetersaurer Silbernitratlösung reichlich Halogen nachgewiesen wurde. Es war also, da auch auf dem Filter kein gelartiger Rückstand geblieben war, die gesamte Menge des Niederschlages festes Organosol. Die über dem Organosol stehende Ätherflüssigkeit wurde abgegossen, das Sol noch einmal mit viel Äther dekantiert und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage hatte sich das orangerote Organosol abgesetzt.

1) cf. Versuch 17.

Die überstehende Ätherflüssigkeit war rot und das Filtrat davon ergab mit Petroläther eine Trübung, die auf Zusatz von salpetersaurem Wasser verschwand; in dieser wässrigen Lösung wurde dann mit Silbernitrat Halogen nachgewiesen. Es war also das bei diesem Versuch erhaltene Organosol auch zum Teil in Äther löslich und sogar noch nach 16 Stunden als in Äther lösliches Organosol vorhanden. Das in Äther nicht gelöste Organosol hatte seine Eigenschaften als solches nach 16 Stunden ebenfalls vollkommen beibehalten, indem es in Benzol immer noch klar zu einer gelben Flüssigkeit löslich war, und in dem Benzolfiltrat Halogen reichlich nachgewiesen werden konnte. Das Organosol wurde nun noch einmal mit Äther, dann noch zweimal mit Petroläther dekantiert, aufs Filter gebracht, zweimal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz bräunlich, sehr hygroskopisch, an der Luft sehr rasch schmierig werdend. Die wässrige Lösung war gelbbraun, neutral und wurde auf Zusatz von Salpetersäure hellgelb und sehr schwach opalisierend.

Analyse:

Es gaben:

0,1268 g Substanz 0,1667 g AgCl.

Gefunden: 68,4% KCl.

Kaliumisoamylacetessigester und Chloraceton.

20. Zur Anwendung kamen 5 g Isoamylacetessigester in getrocknetem Benzol gelöst und 0,8 g Kalium in Drahtform. Nach beendigter Einwirkung des Kaliums brachte ich die so erhaltene Kaliumverbindung des Isoamylacetessigesters mit 2,8 g — berechnet sind

2,3 g — Chloraceton, das erst in etwas Benzol gelöst wurde, in Reaktion. Die Flüssigkeit rötete sich schon beim Zugeben der Chloracetonlösung, indem scheinbar bald Gelbildung eintrat. Die gleiche Erscheinung zeigte sich bei der Einwirkung einer Chloracetonlösung auf den Kaliumisoamylacetessigester in absolut ätherischer Lösung. Es bildete sich hierbei bald ein bräunlich gelber Niederschlag, der sich in Benzol nicht ganz klar löste, sondern sich schon nach 2 Minuten aus demselben abschied.

II. Kolloidales Bromkalium.

Kaliummalonsäureester und Bromessigester.

A) in Benzol:

21. Aus 5 g Malonsäureester, 50 g getrocknetem Benzol und 1,1 g metallischen Kaliums in Drahtform, stellte ich wie bei Versuch 1a die Kaliumverbindung des Malonsäureesters dar, und gab zu derselben einen kleinen Überschuß, also 5,4 g — berechnet sind 5,2 g — Bromessigester, der erst mit etwas Benzol verdünnt wurde, hinzu. Ich erwärmte das Gemisch nun bei einem Versuch 5 Stunden, bei einem anderen etwa nur 1 Minute auf dem Dampfbade. In beiden Fällen konnte das Produkt nur als Organogel erhalten werden. Eine kristallinische Abscheidung des Bromkaliums aber fand nicht statt. Unter dem Mikroskop betrachtet war das Produkt amorph. Die beiden Organogele wurden dann unter einer Glasglocke abfiltriert, einige Male mit Benzol, dann noch mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet.

α) Das 5 Stunden erwärmte Produkt lieferte eine Substanz, die nach dem Trocknen weiß, sehr voluminös und wenig hygroskopisch war.

Analyse:

Es gaben:

0,3027 g Substanz 0,4252 g AgBr.

Gefunden: 89,1 % KBr.

β) Die aus dem nur 1 Minute lang erwärmten Produkt gewonnene Substanz war nach dem Trocknen weiß, mit einem Stich ins Gelbliche und ebenfalls wenig hygroskopisch.

Analyse:

Es gaben:

0,4841 g Substanz 0,6868 g AgBr.

Gefunden: 89,9 % KBr.

B) in Xylol:

22. 5 g Malonsäureester wurden in 40 g Xylol gelöst und mit 1,1 g metallischen Kaliums in Drahtform in die Kaliumverbindung übergeführt. Zu dem Reaktionsgemisch gab ich nach dem Erkalten einen Überschuß, also 6,5 g vorher in etwas Xylol gelösten Bromessigester hinzu und erwärmte das Gemisch auf dem Dampfbade, worauf das Reaktionsprodukt eine gleichmäßig graugelbe Flüssigkeit darstellte, von der sich eine Probe in Benzol nicht löste. Es ist also die Gelbildung sehr rasch eingetreten. Das Bromkaliumgel war in lockerer Form erhalten worden. Ich goß nun die graugelbe, das Gel enthaltende Flüssigkeit vorsichtig von den außerdem vorhandenen Stückchen und den geringen gelbroten pulvrigen Massen, die am Boden lagen, ab, filtrierte die abgegossene Xyllösung, wusch das auf dem Filter zurückgebliebene Brom-

kaliumgel auf dem Filter zweimal mit Xylol und noch einmal mit Petroläther nach und trocknete es über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo. Die getrocknete Substanz war graugelb.

Analyse:

Es gaben:

0,5120 g Substanz 0,7260 g AgBr.

Gefunden: 89,9% KBr.

Kaliummalonsäureester und Bromacetophenon.

A) in Benzol:

23. Der Kaliummalonsäureester wurde in oben angegebener Weise[1]) aus 5 g Malonsäureester, 50 g über Natrium getrockneten Benzols und 1,1 g metallischen Kaliums in Drahtform hergestellt, und nach dem Erkalten in denselben 6,6 g, also ein kleiner Überschuß Bromacetophenon, das erst in etwas Benzol gelöst wurde, eingetragen. Die Reaktion wurde nur durch Schütteln herbeigeführt, wobei sich das Gemisch von selbst erwärmte und sein gelartiges Aussehen behielt. Nun kolierte ich rasch. Die kolierte gelhaltige Lösung war trübe und orangerot gefärbt. Nun fällte ich mit Petroläther. Der dadurch entstandene orange bis gelbliche flockige Niederschlag wurde dann einmal mit Petroläther dekantiert, auf ein Filter gebracht und noch dreimal mit Petroläther nachgewaschen. Dieser Filterrückstand wurde nun in zwei Teile geteilt: α und β.

α) wurde über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet und besaß nach dem Trocknen ein gelbes bis hellbraunes Aussehen.

1) cf. Versuch 1a.

Analysen:

Es gaben:

0,2532 g Substanz 0,2604 g AgBr.

Gefunden: 65,2 % KBr.

0,4718 g Substanz 0,3264 g K_2SO_4.

Gefunden: 31,1 % K.

Die gefundene Menge KBr enthält 21,4 % K.

Es wurde also außer als KBr gebundenes Kalium noch ein Plus von 9,7 % Kalium ermittelt, das noch organisch gebunden war.

β) Durch den Zusatz des Petroläthers zu dem Reaktionsprodukte ist, wie zu vermuten war, auch ein Teil des nebenbei entstandenen, in Benzol löslichen Phenacylmalonsäureesters mit ausgefällt worden und in den Niederschlag hineingekommen. Von dem Bromkalium, das als Organogel in Benzol unlöslich war, konnte der Phenacylmalonsäureester also durch Digerieren mit Benzol entfernt und so das Organogel des Bromkaliums reiner erhalten werden. Dies geschah auch, indem der Filterrückstand β mit Benzol auf dem Wasserbade rückfließend zum Sieden erhitzt, dann unter einer Glasglocke abfiltriert, hinreichend mit Benzol und zum Schluß noch einmal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet wurde. Die Substanz war jetzt hellgelblich bis weiß.

Analyse:

Es gaben:

0,2976 g Substanz 0,4262 g AgBr.

Gefunden: 90,8 % KBr.

B) in Äther:

24. 1,1 g metallisches Kalium ließ ich auf 5 g Malonsäureester, der erst in 50 g absolutem, über Natrium

getrockneten Äther gelöst war, einwirken, und gab zu dem so erhaltenen Kaliummalonsäureester 6,6 g Bromacetophenon, das erst in etwas absolutem Äther gelöst wurde, hinzu. Das Gemisch erwärmte ich bei einem Versuch etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade, bei einem anderen goß ich, um ein längeres Erwärmen des Reaktionsproduktes zu vermeiden, die Kaliummalonsäureester- und Bromacetophenonlösung heiß zusammen. Bei letzterem Versuch reagierten die Lösungen sehr heftig miteinander. In beiden Fällen erhielt ich das Reaktionsprodukt als Organogel. Es war in Benzol unlöslich und schied sich aus demselben als gelbes Gel ab. Nach etwa 20 Stunden filtrierte ich das Gel des 5 Minuten erhitzten Produktes unter einer Glasglocke ab, wusch mehrmals mit Äther nach und trocknete über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo. Die so erhaltene getrocknete Substanz war jetzt fast weiß.

Analysen:

Es gaben:

0,8810 g Substanz 1,2870 g AgBr.

Gefunden: 92,6 % KBr.

0,6634 g Substanz 0,4626 g K_2SO_4.

Gefunden: 31,3 % K.

Nur ein geringer Prozentgehalt (0,9 %) K war organisch gebunden, da sich aus 92,6 % KBr 30,4 % Kalium berechnen.

Kaliummalonsäureester und Bromaceton.

A) in Benzol:

25. Nachdem ich 5 g Malonsäureester, der erst in 50 g über Natrium getrockneten Benzols gelöst war, mittelst 1,1 g metallischen Kaliums in Drahtform, wie

oben angegeben[1]), in die Kaliumverbindung übergeführt hatte, ließ ich auf letztere einen Überschuß, also 5 g Bromaceton, das erst mit Benzol verdünnt wurde, einwirken, indem ich die beiden Lösungen zusammengoß und dann schüttelte. Die Reaktion trat sehr bald ein, und schon nach 2 Minuten war das Produkt in dunkelgelbes bis hellbräunliches Gel übergegangen. Das Filtrat davon reagierte weder auf Zusatz von Petroläther, noch auf salpetersaure wässrige Silbernitratlösung. Es wurde nun das abgeschiedene Organogel mit Benzol dreimal dekantiert, der Rückstand mit Petroläther versetzt, auf ein Filter gebracht, noch zweimal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Die Substanz war nach dem Trocknen grau, wenig hygroskopisch, in Wasser zu dunkelgelber neutraler Flüssigkeit klar löslich. Letztere entfärbte sich auf Zusatz von Salpetersäure nur wenig, ohne sich zu trüben.

Analyse:

Es gaben:

0,4790 g Substanz 0,7090 g AgBr.

Gefunden: 93,8 % KBr.

Ich hatte diesen Versuch schon vorher einmal ausgeführt aber mit Bromaceton, welches schon einige Zeit gestanden hatte. Hiermit erhielt ich ein schwarzes Reaktionsprodukt, welches bald violette Massen abschied, die ich kolierte. Die kolierte Flüssigkeit wurde mit Petroläther versetzt, damit dekantiert, filtriert und in vacuo getrocknet. Die Analyse ergab wahrscheinlich infolge eingetretener Zersetzung des Bromacetons nicht so hohen Gehalt an KBr.

---

1) cf. Versuch 1 a.

Analyse:

Es gaben:

0,5224 g Substanz 0,6060 g AgBr.

Gefunden: 73,7 % KBr.

B) in Äther:

26. Dieser Versuch wurde analog dem vorigen vorbereitet, nur wurden an Stelle des Benzols 50 g absoluter Äther als Lösungsmittel angewendet. Auf den in analoger Weise (5 g Malonsäureester : 1,1 g Kalium) dargestellten Kaliummalonsäureester ließ ich wieder 5 g in Äther gelöstes Bromaceton einwirken, indem ich einmal auf dem Dampfbade kurz erwärmte, bei einem anderen Versuche nur schüttelte. Auf beide Arten ließ sich die Reaktion herbeiführen. Das in Äther unlösliche Reaktionsprodukt wurde allmählich gelb und schließlich braun. Eine Probe davon löste sich nach 5 Minuten teilweise in Benzol und konnte im Filtrat der Benzollösung mit Petroläther wieder gefällt und auch mit wässriger salpetersaurer Silbernitratlösung mit der Bromsilberfällung nachgewiesen und somit als Organosol charakterisiert werden. Dies Organosol war aber nicht sehr stabil, da es schon nach kurzem sich in Benzol nicht mehr löste. Nach hinreichendem Dekantieren mit Äther und darauf mit Petroläther wurde das Reaktionsprodukt unter einer Glasglocke abfiltriert, über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet und analysiert.

Analyse:

Es gaben:

0,5504 g Substanz 0,7752 g AgBr.

Gefunden: 89,3 % KBr.

0,3300 g Substanz 0,2207 g K_2SO_4.

Gefunden: 30,0 % K.

Die gefundene Menge KBr enthält nur 29,4 % K, also waren außerdem noch 0,6 % Kalium als organisch gebundenes Salz im Niederschlage mit enthalten.

Kaliummalonsäureester und Acetylbromid.

A) in Benzol:

27. Zur Anwendung gelangten 5 g Malonsäureester, 50 g über Natrium getrockneten Benzols und 1,1 g metallisches Kalium. Nach beendigter Einwirkung ließ ich die so erhaltene Kaliumverbindung mit einem Überschuß, also mit 5,5 g Acetylbromid, das erst mit Benzol verdünnt wurde, reagieren, indem ich nach dem Zugiessen nur schüttelte. Die Reaktion begann sofort, wobei sich die Flüssigkeit von selbst erwärmte. Es bildete sich sofort das Organogel in graugelben Flocken. Dieselben wurden abfiltriert; im Filtrat davon konnte mit Petroläther eine Fällung nicht mehr hervorgerufen werden. Das auf dem Filter befindliche Gel wurde dann auf dem Filter mit Benzol und später mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet.

Analyse:

Es gaben:

0,4992 g Substanz 0,7340 g AgBr.

Gefunden: 93,2 % KBr.

B) in Äther:

28. In analoger Weise, wie bei dem vorigen Versuch, führte ich 5 g Malonsäureester in 30 g absolutem Äther gelöst, mittelst 1,1 g metallischen Kaliums in die Kaliumverbindung über und ließ auf dieselbe wieder eine ätherische Lösung von Acetylbromid entsprechend 5,5 g Acetylbromid einwirken. Die Reaktion wurde

schon durch Schütteln herbeigeführt. Das hierbei entstandene Organosol war sehr labil: Anfänglich war eine Probe in Benzol zum Teil noch löslich, so daß im Filtrat dieser Benzollösung durch Petroläther noch eine Trübung hervorgerufen wurde, aber schon nach kurzer Zeit zeigte es diese Eigenschaften nicht mehr und war in das Gel übergegangen. Es wurde nun durch Filtration unter einer Glasglocke vom Äther getrennt, mit Äther mehrmals nachgewaschen und über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet.

Analyse:

Es gaben:

0,4795 g Substanz 0,7470 g AgBr.

Gefunden: 98,8 % KBr.

Kaliumäthylmalonsäureester und Bromessigester.

A) in Benzol:

29. Auf den unter Anwendung von 5 g Äthylmalonsäureester, 30 g Benzol als Lösungsmittel und 0,9 g Kalium in Drahtform, wie oben angegeben[1]), dargestellten Kaliumäthylmalonsäureester gelangten 5,3 g — berechnet sind 4,6 g — Bromessigester, der erst mit etwas Benzol verdünnt war, zur Einwirkung, indem nur 2 Minuten geschüttelt wurde. Eine Probe der Flüssigkeit wurde dann filtriert; im Filtrat aber war weder durch Petroläther eine Fällung zu erzielen, noch durch wässrige salpetersaure Silbernitratlösung Halogen nachweisbar, während das auf dem Filter zurückgebliebene Gel, in Wasser gelöst auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat, reichliche Bromsilberfällung gab. Ich erwärmte nun das Reaktionsprodukt noch

1) cf. Versuch 8.

ein wenig, wodurch bald Organosolbildung eintrat. Die Flüssigkeit war zwar immer noch etwas trübe, lief aber auch genau so trüb durchs Filter, und in dem Filtrat konnte mit Petroläther sowohl, wie mit wässriger salpetersaurer Silbernitratlösung das Bromid nachgewiesen werden. Es wurde das gesamte trübe Reaktionsprodukt nun unter einer Glasglocke filtriert, das trübe Filtrat mit Petroläther versetzt, das dadurch in Flocken ausgefallene Organosol hinreichend mit Petroläther dekantiert und schließlich 2 Tage unter Petroläther gut verschlossen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war es in das Gel übergegangen. Es wurde nun abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz gelblich, hygroskopisch und in Wasser zu klarer gelber neutraler Flüssigkeit löslich, die auf Zusatz von Salpetersäure entfärbt, aber nicht getrübt wurde.

Analyse:

Es gaben:

0,2384 g Substanz 0,2905 g AgBr.

Gefunden: 77,3 % KBr.

B) in Äther:

30. 5 g Äthylmalonsäureester in 30 g absolutem Äther gelöst, wurden mit Hilfe von 0,9 g Kalium in Drahtform in die Kaliumverbindung übergeführt und letztere mit 5,3 g — berechnet sind 4,6 g — Bromessigester, der erst in etwas absolutem Äther gelöst wurde, in Reaktion gebracht. Das Gemisch erwärmte sich von selbst, blieb äußerlich unverändert, wurde nur etwas dünnflüssiger und stellte eine milchige Flüssigkeit dar. Nach etwa 2 Minuten war eine Probe davon

in Benzol trübe löslich, das Filtrat davon lief ebenfalls trübe durch ohne Hinterlassung auch nur des geringsten Rückstandes auf dem Filter, und in dem Filtrat wurde durch Petroläther eine starke Trübung hervorgerufen, außerdem konnte in demselben durch Versetzen mit wässriger salpetersaurer Silbernitratlösung reichlich Halogen nachgewiesen werden. Das Bromkalium war also hier nur als festes Organosol vorhanden. Es wurde nun das ganze Reaktionsprodukt mit viel Äther dekantiert. Das weiße, in Äther unlösliche, sehr fein verteilte Organosol setzte sich nur sehr schwer zu Boden, so daß die wasserhelle Ätherflüssigkeit erst am nächsten Tage von dem Organosol abgegossen werden konnte. Das Dekantieren mit viel Äther wurde dann noch einmal wiederholt; das Produkt blieb wieder 2 Tage stehen und wurde dann, da die klare Ätherflüssigkeit auf Zusatz von Petroläther sich nicht mehr trübte, noch dreimal mit Petroläther dekantiert, dann aufs Filter gebracht und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Besonders bemerkenswert ist, daß das so dekantierte Organosol selbst nach dreitägigem Stehen ganz und gar seine Eigenschaften als festes Organosol beibehalten hat; seine trübe Benzollösung lief immer noch trübe durchs Filter ohne Hinterlassung eines Rückstandes auf demselben, und das Filtrat war reichlich halogenhaltig. Das so gewonnene Organosol hielt sich im übrigen auch noch 3 Tage lang nach dem Lösen in Benzol, Filtrieren und Ausfällen mit Petroläther, allerdings ist ein kleiner Teil dieses Produktes dabei in Gel übergegangen. Die getrocknete Substanz war weiß, sehr wenig hygroskopisch und in Wasser zu einer klaren neutralen Flüssigkeit löslich.

Analyse:
Es gaben:
0,5283 g Substanz 0,7360 g AgBr.
Gefunden: 88,3 % KBr.

Kaliumäthylmalonsäureester und Bromacetophenon.

A) in Benzol:

31. Durch Einwirkung von 0,9 g metallischen Kaliums auf eine benzolische Äthylmalonsäureesterlösung (5 g Ester : 30 g getrockneten Benzols) wurde, wie oben angegeben[1]), die Kaliumverbindung hergestellt und dieselbe mit 6 g Bromacetophenon, das erst in Benzol gelöst wurde, in Reaktion gebracht. Beim Zugeben der Bromacetophenonlösung wurde die ganze Flüssigkeit rot, anfangs war sie ganz klar, wurde aber sehr bald wenig opalisierend und schon nach etwa 1 Minute begann die Bildung eines flüssigen Geles. Um nun nicht wieder den Phenacyläthylmalonsäureester mit in das Kaliumbromid hineinzubekommen, dekantierte ich einigemale das Reaktionsprodukt mit Benzol so lange, bis die über dem abgesetzten orangegelben Organogel stehende Benzolflüssigkeit klar war und somit das im Benzol lösliche Nebenprodukt abdekantiert war. Der Niederschlag wurde am nächsten Morgen abfiltriert, noch zweimal mit Benzol nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz hellbräunlich bis gelb, in Wasser klar löslich zu neutraler Flüssigkeit.

---

1) cf. Versuch 8.

Analysen:
Es gaben:
0,3488 g Substanz 0,4630 g AgBr.
Gefunden: 84,2 % KBr.
0,5272 g Substanz 0,3560 g K_2SO_4.
Gefunden: 30,3 % K.

84,2 % KBr enthalten aber nur 27,7 % K, also war ein Überschuß von 2,6 % Kalium ermittelt, der noch organisch gebunden in dem Analysenprodukt vorhanden war.

B) in Äther:

32. Angewandt wurden, wie bei dem analogen Versuch in Benzol, ebenfalls 5 g Äthylmalonsäureester, der diesmal in 30 g absolutem Äther gelöst wurde, und 0,9 g Kalium in Drahtform. Nach beendigter Einwirkung, die, wie oben angegeben verlief[1]), trug ich in die so entstandene Kaliumverbindung 6 g Bromacetophenon ein, das erst wieder in 20 g absolutem Äther gelöst wurde, und schüttelte das Gemisch, ohne es auf dem Wasserbade zu erwärmen. Es trat dabei äußerlich keine Veränderung ein, indem die Flüssigkeit wie vorher milchig blieb. Eine Probe davon war in Benzol unlöslich, also bereits in das Gel übergegangen. Die gesamte trübe Reaktionsflüssigkeit wurde nun erst zweimal mit viel Äther dekantiert, um hauptsächlich den Phenacyläthylmalonsäureester zu entfernen, darauf einmal mit einer Äther-Petroläthermischung und zum Schluß noch einmal mit reinem Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert, zweimal mit Petroläther nach-

1) cf. Versuch 9.

gewaschen und über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet. Die Substanz war nach dem Trocknen gelblich bis weiß und in Wasser unter Abscheidung von wenig Flocken löslich. Letztere müssen vor der Ausfällung mit $AgNO_3$ abfiltriert werden, da sie sonst das Resultat um etwa 2 % erhöhen.

Analyse:

Es gaben:

0,3173 g Substanz 0,4420 g AgBr.

Gefunden: 88,3 % KBr.

Kaliumäthylmalonsäureester und Bromaceton.

A) in Benzol:

33. Nach Bereitung des Kaliumäthylmalonsäureesters, wie oben angegeben[1]), aus 5 g Äthylmalonsäureester, 30 g getrocknetem Benzol und 0,8 g metallischen Kaliums in Drahtform, ließ ich denselben mit 4,1 g — berechnet sind 3,8 g — Bromaceton, das erst mit etwas Benzol gemischt wurde, reagieren, indem ich nur etwas schüttelte. Die Flüssigkeit erwärmte sich von selbst, trübte und rötete sich dabei, und gleich schied sich ein rötlichgelbes Gel ab, während in dem gelben Filtrat dieses Geles mit wässriger salpetersaurer Silbernitratlösung Halogen nicht nachweisbar war, somit Sol nicht vorhanden war. Das Gel, welches sich sehr schön absetzte, wurde dann viermal mit Benzol, dann noch einmal mit Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert und zweimal mit Petroläther nachgewaschen. Das petrolätherfeuchte Gel war dunkelbraun; getrocknet war die Substanz bräunlich. Sie löste sich in Wasser zu gelber klarer neutraler Flüssig-

1) cf. Versuch 8.

keit, die auf Zusatz von Salpetersäure unverändert blieb.

Analyse:

Es gaben:

0,4711 g Substanz 0,6300 AgBr.

Gefunden: 84,8% KBr.

B) in Äther:

34. Zu dem aus 5 g Äthylmalonsäureester, 30 g absolutem Äther als Lösungsmittel und 0,8 g metallischen Kaliums in Drahtform, wie oben beschrieben[1]), dargestellten Kaliumäthylmalonsäureester gab ich 4,2 g Bromaceton hinzu. Letzteres wurde erst in etwas Äther gelöst und das gesamte Reaktionsgemisch dann etwas geschüttelt. Die in dem Äther unlösliche fein verteilte weiße Substanz färbte sich bald gelblich und erwieß sich als ein verhältnismäßig sehr stabiles Organosol in fester Form. Es wurde nun dreimal in Zwischenräumen von je 24 Stunden mit absolutem Äther, darauf dreimal mit Petroläther dekantiert und wieder 2 Tage stehen gelassen. Nach diesen 5 Tagen zeigte das Organosol noch genau dieselben Eigenschaften bezüglich seiner Löslichkeit in Benzol, wie bald nach Eintritt der Reaktion. Es löste sich ebenso trübe in Benzol, lief trübe durchs Filter, ohne Zurücklassung eines nennenswerten Rückstandes und ließ sich im Filtrate in Flockenform wieder ausfällen. Auch die in der Zwischenzeit täglich vorgenommenen Versuche bezüglich des Verhaltens gegen Benzol verliefen genau so. Das Organosol wurde nun abfiltriert, einmal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet.

1) cf. Versuch 9.

Analyse:

Es gaben:

0,4182 g Substanz 0,5942 g AgBr.

Gefunden: 90,1% KBr.

Kaliumbenzylmalonsäureester und Bromessigester.

A) in Benzol:

35. Zu einer Lösung von 5 g Benzylmalonsäureester in 30 g über Natrium getrockneten Benzols gab ich 0,6 g — berechnet für 1 Mol. sind 0,78 g — metallisches Kalium in Drahtform und stellte so, wie oben schon angegeben[1]) den Kaliumbenzylmalonsäureester dar. Auf ihn ließ ich 4 g — berechnet sind 3,34 g — Bromessigester, der vorher erst in etwas Benzol gelöst war, einwirken. Die Mischung reagierte sofort, indem sie sich von selbst erwärmte und bald in eine gelbliche, etwas trübe aussehende Flüssigkeit überging, deren ebenfalls trübes Filtrat mit Petroläther reichliche Flockenfällung ergab. Das bei der Reaktion so erhaltene Organosol war also in flüssiger und fester Form vorhanden. Ich versetzte die gesamte Flüssigheit nach etwa 2 Stunden mit dem gleichen Volumen Petroläther und ließ sie so über Nacht stehen Am nächsten Morgen dekantierte ich den schön abgesetzten Niederschlag fünfmal mit Petroätlher, wonach er immer noch genau dieselben Eigenschaften als flüssiges und festes Organosol besaß, wie am Tage vorher. Gelbildung war überhaupt noch nicht eingetreten. Das nun fünfmal mit Petroläther dekantierte Organosol wurde jetzt unter einer Glasglocke abfiltiert, zweimal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefel-

1) cf. Versuch 16.

säure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz gelblich weiß und löste sich in Wasser unter Bildung eines feinen Schaumes zu einer klaren Flüssigkeit, in der beim Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure eine schwache Trübung hervorgerufen wurde.

Analyse:

Es gaben:

0,2465 g Substanz 0,3147 g AgBr.

Gefunden: 80,9% KBr.

B) in Äther:

36. Dieser Versuch wurde wie der vorige, nur in ätherischer Lösung ausgeführt, auch unter Anwendung von 5 g Benzylmalonsäureester, hier in 30 g absolutem Äther gelöst, 0,6 g Kalium und einer absolut ätherischen Bromessigesterlösung enthaltend 4 g Bromessigester. Die Reaktion trat auch hier sehr rasch ein, indem sich die vorher klare Lösung der Kaliumbenzylmalonsäureesterlösung durch die Zugabe des Bromessigesters milchig trübte. Eine Probe des Produktes war in Benzol trübe löslich; das Filtrat dieser Benzollösung war ebenfalls trübe; mit Petroläther konnte in demselben reichliche Flockenfällung hervorgerufen werden. Also auch in ätherischer Lösung war bei diesem Versuch das Bromkalium als festes Organosol erhalten worden. Es wurde nun mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt und bis zum nächsten Morgen so gut verschlossen stehen gelassen. Dann wurde die überstehende wasserklare Äther-Petrolätherflüssigkeit abgegossen und das Organosol fünfmal mit Petroläther dekantiert. Nun zeigte eine Probe desselben gegen Benzol dieselben Eigenschaften wie am Tage

vorher: das Organosol löste sich noch immer trübe in Benzol, diese benzolische Lösung lief wieder trübe durchs Filter und gab mit Petroläther Flockenfällung und mit wässriger salpetersaurer Silbernitratlösung reichliche Halogenreaktion, war also nach 16 Stunden noch unverändertes festes Organosol geblieben. Es wurde nun unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther zweimal nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz hellgelb und löste sich in Wasser unter Bildung eines feinen Schaumes; letzterer verschwand bald. In der wässrigen Lösung brachte verdünnte Salpetersäure fast keine Veränderung hervor.

Analysen:

Es gaben:

0,3430 g Substanz 0,4637 g AgBr.

Gefunden: 85,7% KBr.

0,3422 g Substanz 0,2232 g K_2SO_4.

Gefunden: 29,3% K.

Der gefundenen Menge KBr entsprechen 28,2% K, mithin waren noch 1,1% Kalium organisch gebunden mit in der Substanz enthalten.

Kaliumbenzylmalonsäureester und Bromaceton.

A) in Äther:

37. Zur Anwendung gelangten 5 g Benzylmalonsäureester, 30 g absoluter über Natrium getrockneter Äther und 0,6 g metallisches Kalium in Drahtform. Auf die so dargestellte Kaliumverbindung brachte ich einen kleinen Überschuß, also 3,2 g Bromaceton, welches in etwas absolutem Äther gelöst wurde, zur Einwirkung, indem ich die Flüssigkeiten zusammen goß und das Gemisch nur schüttelte; dabei nahm das

Produkt eine lehmartige Färbung an. Die in dem Äther fein suspendierte lehmgelbe Substanz erwies sich als ein sehr beständiges festes Organosol, indem ihre trübe benzolische Lösung unverändert trübe durchs Filter ging, während auf dem Filter nichts zurückblieb. Im Filtrat konnte das Organosol mit Petroläther in Flocken wieder ausgefällt werden. Die ganze lehmartige Flüssigkeit wurde jetzt mit viel absolutem Äther versetzt, über Nacht stehen gelassen, die überstehende Ätherflüssigkeit, die mit Petroläther keine Veränderung mehr zeigte, abgegossen, der Rückstand dreimal mit Petroläther dekantiert und so unter Petroläther 2 Tage lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte der Niederschlag gegen Benzol noch genau dasselbe Verhalten: er löste sich in Benzol zu einer trüben gelben Flüssigkeit, das Filtrat davon war ebenfalls wieder trübe, gab mit Petroläther eine reichliche Flockenfällung und war stark halogenhaltig. Auf dem Filter blieb fast nichts zurück. Es war also selbst nach 3 Tagen nur sehr wenig Gelbildung eingetreten. Das gesamte, mit Petroläther dekantierte Organosol wurde nun unter einer Glasglocke abfiltriert, einmal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet.

Analyse:

Es gaben:

0,3707 g Substanz 0,4638 g AgBr.

Gefunden: 79,3% KBr.

III. Kolloidales Jodkalium.

Kaliumbenzylmalonsäureester und β-Jodpropionsäureester.

A) in Benzol:

38. Auf den, wie oben angegeben[1]), aus 5 g Benzylmalonsäureester in 30 g Benzol gelöst und 0,6 g metallischen Kaliums in Drahtform dargestellten Kaliumbenzylmalonsäureester ließ ich 7 g — berechnet sind 6 g — β-Jodpropionsäureester, der erst in etwas Benzol gelöst wurde, einwirken. Die Reaktion vollzog sich sofort schon beim Schütteln unter Trübung der Flüssigkeit, die alsbald eine vollkommen kolloidale Lösung darstellte. Das bei der Reaktion entstandene Jodkalium war also nicht kristallinisch, sondern zum größten Teil als Organogel erhalten worden; ein kleiner Teil war auch als Organosol vorhanden. Letzteres wurde im Filtrat der Benzollösung durch Petrolätherfällung, sowie durch wässrige salpetersaure Silbernitratlösung nachgewiesen. Nach etwa 5 Minuten wurde das ganze Reaktionsprodukt unter einer Glasglocke abfiltriert, das auf dem Filter zurückgebliebene hellgelbe Gel dreimal mit Benzol nachgewaschen, bis das Filtrat davon mit Petroläther keine Veränderung mehr gab, darauf noch zweimal mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz graugelb, wenig hygroskopisch in Wasser sehr leicht, zu fast farbloser klarer Flüssigkeit löslich, in der Salpetersäure eine wesentliche Veränderung nicht hervor brachte.

---

1) cf. Versuch 16.

Analyse:
Es gaben:
0,3099 g Substanz 0,3874 g AgJ.
Gefunden: 88,4% KJ.

B) in Äther:

39. Aus 5 g Benzylmalonsäureester, in 30 g absolutem Äther gelöst, und 0,6 g Kalium wurde die Kaliumverbindung des Benzylmalonsäureesters hergestellt und dieselbe wieder mit 7 g β-Jodpropionsäureester, der erst in Äther gelöst wurde, in Reaktion gebracht. Schon beim Zusammengießen der beiden Lösungen trübte sich die gesamte Flüssigkeit und nahm bald das Aussehen einer Milch an. Das Reaktionsprodukt war äußerst fein emulsionsartig verteilt und setzte sich nur sehr schwer zu Boden. Eine kleine Probe davon löste sich nur trübe in Benzol; diese Benzollösung lief auch trübe durchs Filter. In dem Filtrate wurde die Trübung durch Zusatz von Petroläther geringer, aber es konnte trotzdem in demselben auf Zusatz von etwas Wasser, Salpetersäure und Silbernitrat Jod nachgewiesen werden, wenn auch in verhältnismäßig geringer Menge. Das bei der Reaktion gebildete Jodkalium war also in der Hauptmenge als Gel und zum geringen Teil als Organosol vorhanden. Nach $1^1/_2$ Stunden aber war letzteres ebenfalls in das Organogel übergegangen, da nach dieser Zeit in dem Filtrate der benzolischen Lösung des Reaktionsproduktes Halogen überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die ganze Reaktionsflüssigkeit wurde nun mit Petroläther versetzt, der abgesetzte Niederschlag viermal damit dekantiert, abfiltriert, zweimal mit Petroläther nachgewaschen und über Paraffin und Schwefel-

säure in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz weiß und in Wasser klar löslich. In der wässrigen Lösung brachte Salpetersäure nur eine sehr schwache Trübung hervor.

Analyse:

Es gaben:

0,2973 g Substanz 0,3795 g AgJ.

Gefunden: 90,3% KJ.

Kaliumisoamylacetessigester und β-Jodpropionsäureester.

A) in Benzol:

40. Angewandt wurden 4 g Isoamylacetessigester, 30 g über Natrium getrocknetes Benzol als Lösungsmittel und 0,6 g — berechnet für 1 Mol. Isoamylacetessigester sind 0,78 g — metallisches Kalium in Drahtform. Die Einwirkung des Kaliums ging sehr rasch vor sich. Das Gemisch erwärmte sich dabei von selbst und ging bald in eine gelbe gelartige Flüssigkeit über. Die Reaktion war in 2 Minuten beendigt. Zu dem so erhaltenen Kaliumisoamylacetessigester wurde ein kleiner Überschuß, also 7 g — berechnet sind 6 g — β-Jodpropionsäureester, der erst in etwas Benzol gelöst wurde, hinzugegeben. Die Reaktion trat bald ein, indem sich die Flüssigkeit trübte und aus derselben sich das bei der Reaktion gebildete Kaliumjodid gleich als Organogel abschied. In der filtrierten Benzollösung konnten auch Spuren von Jod nachgewiesen werden, ein Zeichen, daß, wenn auch nur sehr wenig, Jodkalium als Organosol vorhanden war, das aber auch in ganz kurzer Zeit sich als Gel mit abschied, da in dem benzolischen Filtrat bald Halogen nicht mehr nachweisbar war. Das gesamte Reaktionsprodukt

wurde nach 4 Stunden dreimal mit Benzol, dann noch zweimal mit Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert, zweimal mit Petroläther nachgewaschen und über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet. Nach dem Trocknen war die Substanz gelb, sehr hygroskopisch, an der Luft sehr bald zerfliessend, in Wasser klar löslich zu einer gelben Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salpetersäure entfärbt und getrübt wurde.

Analysen:

Es gaben:

0,3310 g Substanz 0,2500 g AgJ.

Gefunden: 53,4% KJ.

0,4712 g Substanz 0,2550 g K_2SO_4.

Gefunden: 24,5% K.

Der gefundenen Menge KJ entsprechen 12,6% K. sodaß etwa 12% Kalium noch organisch gebunden im Analysenprodukt enthalten waren.

B) in Äther:

44. Dieser Versuch wurde wie der vorige ausgeführt, nur wurde anstelle des Benzols absoluter Äther als Lösungsmittel angewendet. Beim Zusammengießen der Kaliumisoamylacetessigester und der β-Jodpropionsäureesterlösung trübten sich die vorher klaren Lösungen sogleich milchig unter Selbsterwärmung. Schon nach etwa 2 Minuten war das Reaktionsprodukt, welches in dem Äther fein suspendiert war, vollständig in das Gel übergegangen, denn eine Probe davon löste sich nicht in Benzol, und das klare Filtrat dieser Benzollösung blieb auf Zusatz von Petroläther unverändert, auch in dem ätherischen Filtrat des Reaktionsproduktes war Halogen nicht nachweisbar. Das Or-

ganogel wurde nun dreimal mit Äther und darauf einmal mit Petroläther dekantiert, unter einer Glasglocke abfiltriert und nach noch zweimaligen Nachwaschen des Filterrückstandes mit Petroläther über Paraffin und Schwefelsäure in vacuo getrocknet und analysiert.

Analyse:

Es gaben:

0,3002 g Substanz 0,2842 g AgJ.

Gefunden: 67,0 % KJ.

IV. Kolloidale Alkylkaliumsulfate.

Kaliummalonsäureester und Methylsulfat.

45. Auf den, wie oben beschrieben[1]), durch Einwirkung von 1,2 g metallischen Kaliums auf eine Lösung von 5 g Malonsäureester in 60 g über Natrium getrockneten Benzols dargestellten Kaliummalonsäureester ließ ich einen kleinen Überschuß, also 4,4 g Methylsulfat, welches erst in ein wenig Benzol gelöst wurde, einwirken, indem ich letztere Lösung portionenweise zu der Kaliummalonsäureesterlösung hinzugoß. Anfangs wurde die Reaktionsflüssigkeit etwas geschüttelt, dann 15 Stunden sich selbst überlassen und schließlich noch etwas erwärmt. Es hatte sich nun ein gelbes Gel gebildet. Überhaupt war die Neigung zur Gelbildung hierbei sehr groß, was schon aus dem hohen Gehalt des bei der Reaktion gebildeten Methylkaliumsulfates hervorgeht, welches fast vollständig des Schutzkolloides entbehrt. Das Gel wurde abfiltriert,

1) cf. Versuch 1a.

einige Male mit Benzol und zum Schluß mit Petroläther nachgewaschen, darauf in vacuo über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Das so gewonnene Produkt stellte eine rein weiße sehr voluminose amorphe fast gar nicht hygroskopische Masse dar, die sich sehr leicht in kaltem Wasser zu neutraler wasserklarer Flüssigkeit löste, die auf Zusatz von Säure unverändert blieb.

Analysen:

Es gaben:

0,2145 g Substanz 0,3322 g $BaSO_4$.

Gefunden: 99,5% $K(CH_3)SO_4$.

0,3452 g Substanz 0,2020 g K_2SO_4.

Gefunden: 26,3% K.

Der gefundenen Menge $BaSO_4$ entsprechen 26,0% K.

Kaliummalonsäureester und Äthylsulfat.

46. Durch Einwirkung von 1,2 g metallischen Kaliums auf eine Lösung von 5 g Malonsäureester in 60 g über Natrium getrockneten Benzols wurde zuerst, wie oben angegeben, die Kaliumverbindung des Malonsäureesters dargestellt und dieselbe dann mit einem Überschuß von Äthylsulfat, also mit 7 g — berechnet sind 4,6 g — in Reaktion gebracht, indem das Äthylsulfat, welches erst mit etwas Benzol verdünnt wurde, portionenweise in die Kaliummalonsäureesterflüssigkeit eingetragen wurde. Äußerlich war an dem Reaktionsprodukt keine wesentliche Veränderung wahrzunehmen; es stellte immer noch eine gelbe gelartige Masse dar, die nun noch etwa 6 Minuten kalt geschüttelt und darauf noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade schwach erwärmt wurde. Das Produkt war dann in Benzol nicht löslich, also auch

scheinbar sehr bald in das Gel übergegangen, trotz des im Vergleich zu dem Versuche mit Kaliummalonsäureester und Methylsulfat verhältnismäßig geringen Gehaltes an Äthylkaliumsulfat, wonach man eine größere Stabilität hätte erwarten können. Das Reaktionsprodukt wurde noch mehrere Stunden stehen gelassen, und da während dieser Zeit keine Veränderung eingetreten war, wurde das Gel unter einer Glasglocke abfiltriert, dreimal mit Benzol und zum Schluß noch dreimal mit Petroläther nachgewaschen und in vacuo über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene Substanz stellte ein gelbliches amorphes Pulver dar, welches sehr hygroskopisch war und sich in Wasser unter Abscheidung eines Öles zu einer gelben alkalisch reagierenden Flüssigkeit löste, die sich auf Zusatz von Säure entfärbte und wenig trübte.

Analyse:

Es gaben:

0,3362 g Substanz 0,0814 g $BaSO_4$.

Gefunden: 17,0 % $K(C_2H_5)SO_4$.

Die alkalische Reaktion der wässrigen Lösung sowie der niedrige Prozentgehalt an $K(C_2H_5)SO_4$ läßt vielleicht auch darauf schliesen, daß die Einwirkung nicht vollständig vor sich gegangen ist.

II.

Synthese diarylsubstituierter Glycerine.

Theoretischer Teil.

Von Organometallverbindungen hat man bis zum Jahre 1900 zu synthetischen Versuchen hauptsächlich die um die Mitte des vorigen Jahrhunderts von Frankland entdeckten Zinkalkyle benutzt. Aber das Arbeiten mit denselben wurde infolge ihrer großen Giftigkeit und Selbstentzündlichkeit außerordentlich erschwert. Demnach versuchte man dieselben allmählich durch andere geeignete Verbindungen zu ersetzen, was allerdings erst in neuerer Zeit gelang.

Unter anderem suchte man an Stelle der Zinkalkyle Magnesiumalkyle zu verwenden. Letztere hat Philipp Löhr[1]) sehr eingehend untersucht, hat aber dabei gefunden, daß sich dieselben infolge ihrer Unschmelzbarkeit, Nichtflüchtigkeit und Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln als unbrauchbar für den direkten Ersatz der Zinkalkyle erwiesen.

Erst im Jahre 1899 gelang es Barbier[2]) und kurze Zeit darauf seinem Schüler Grignard[3]) unter Umgehung der freien Magnesiumalkyle durch die pri-

1) Annalen der Chemie 261, 72 (1890).

2) Compt. rend. 128, 110 (1899).

3) Compt. rend. 130, 1322 (1900); 132, 336, 558, 560 (1901).

mären Einwirkungsprodukte von Halogenalkylen auf Magnesium sogenannte gemischte Organomagnesiumverbindungen zu entdecken, welche die Zinkalkyle zum Teil in äußerst bequemer Art zu ersetzen geeignet sind. Als ihre typische Formel ist R.MgHal[1]) anzusehen.

Grignard[2]) hat nun zuerst diese Verbindungen in ätherischer Lösung dargestellt und hat dabei gefunden, daß dem Reaktionsprodukt stets ein Teil des Äthers, deren Menge immer im molekularen Verhältnis zur Magnesiumverbindung stand, anhaftete und von letzterer nicht zu entfernen war. Baeyer und Villiger[3]) deuteten daher diese in ätherischer Lösung entstandenen Produkte als Oxioniumverbindungen von der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Hal \\ MgR \end{matrix}$$

Einige Zeit später zeigte W. Tschelinzeff[4]), daß diese magnesiumorganischen Verbindungen auch in Benzollösung bei Gegenwart einer Spur Äther ebenfalls entstehen, jedoch enthält dann das Produkt keinen anhaftenden Äther, besitzt aber trotzdem genau dieselben Eigenschaften, wie das ätherhaltige Produkt. Durch dieses Resultat sah sich Tschelinzeff veranlaßt, anzunehmen, daß der Äther bei dieser Reaktion nur als Katalysator wirkt.

Hierzu im Gegensatz haben Malmgren[5]) sowie

1) Compt. rend. 132, 558 (1901).

2) Grignard: Dissertation: Thèses sur les combinaisons organomagnesiennes mixtes et leur application à des synthèses (L'Univ. de Lyon 1901) Compt. rend. 132, 839 (1901).

3) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1201 (1902).

4) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3534 (1904).

5) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2608 (1903).

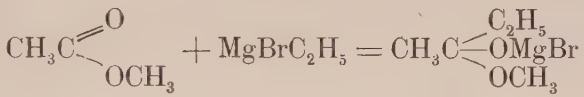
Brühl und Oerdt[1]) gefunden, daß diese Organomagnesiumverbindungen in Lösung aromatischer Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur auch ohne Zusatz von Äther gebildet werden.

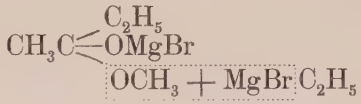
Erst vor 3 Jahren ist durch W. Tschelinzeff[2]) völlige Klarheit in die Theorie dieser Methode gebracht worden, indem seine eingehenden Studien ihn erkennen ließen, daß die Umsetzung zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium zu gemischten Organomagnesiumverbindungen ohne Einwirkung fremder Substanzen nur bei sehr hoher Temperatur stattfindet, dagegen bei Gegenwart von Diaethyläther auch bei gewöhnlicher Temperatur erzielt werden kann.

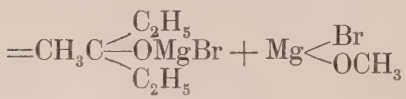
Durch die Grignardsche Reaktion — so bezeichnet man seitdem die Reaktion zwischen Halogenalkylverbindungen und Magnesium — ist der synthetischen Chemie ein weites Gebiet eröffnet worden. Wie groß ihre Bedeutung und Anwendbarkeit ist, lehrt unter anderem eine Schrift von Jul. Schmidt: „Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen" (Stuttgart, Enke 1905). Speziell hervorheben möchte ich an dieser Stelle nur die Einwirkung der Organomagnesiumhaloide auf Aldehyde Ketone und vor allen Dingen auf die bei vorliegender Arbeit in Betracht kommenden Säureäther, wodurch sekundäre bezw. tertiäre Alkohole erhalten werden, indem sich die Magnesiumverbindung an die CO-gruppe, die sogenannte Carbonylgruppe, in der Weise anlagert, daß das Radikal an das doppelt

1) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 668, 4272 (1903); 37, 746 (1904).
2) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4537 (1904).

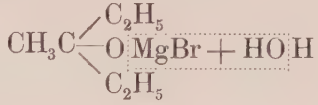
gebundene Kohlenstoffatom, der einwertige Rest MgHal an das Sauerstoffatom unter gleichzeitiger Aufhebung der Doppelbindung herantritt. Bei Säureäthern reagiert nachher noch ein zweites Molekül Alkylmagnesiumhaloid, indem die Alkylgruppe des Magnesiumshaloids an Stelle des an dem tertiären Kohlenstoffatom befindlichen OCH_3 — allgemein OR — restes tritt und letzterer sich mit dem übrig gebliebenen Rest MgBr verbindet. Folgende Formeln, ausgehend von Essigsäuremethyläther sollen das Gesagte darstellen.

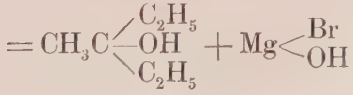






Diese Verbindungen sind aber sehr wenig beständig, denn schon durch Wasser wird eine Zersetzung herbeigeführt, indem die OH-Gruppe des Wassers mit dem Rest MgBr ein basisches Magnesiumhalogenid bildet und der MgBr-Rest durch das übrig gebliebene Wasserstoffatom des Wassers ersetzt wird. Obige Verbindung würde also demnach durch Wasser folgendermaßen zersetzt werden:





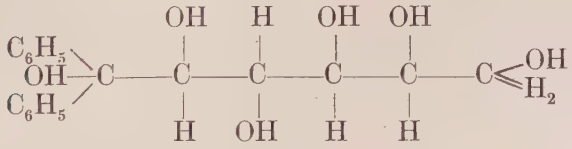
Hieraus ist ersichtlich, daß es mit Hilfe der Grignardschen Reaktion möglich ist, Kohlenwasserstoffreste an Kohlenstoffketten anzulagern unter gleichzeitiger Bildung von tertiären Alkoholen.

Bisher ist speziell in den Molekülen der einfachen Zuckerarten die Verlängerung des Kohlenstoffskelettes durch Anlagerung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome nur auf dem Wege der Blausäureaddition gelungen, mit deren Hilfe E. Fischer seine klassischen Synthesen der Aldo-Heptosen, -Oktosen und -Nonosen ausführte. Über eine Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an die Kohlenstoffkette der Pentosen und Hexosen oder deren Derivate ist bis vor kurzer Zeit überhaupt noch nichts berichtet worden.

C. Paal und Franz Hörnstein[1]) waren die ersten, denen es vor kurzer Zeit nach großen Schwierigkeiten auf Umwegen mit Hilfe des Grignardschen Reagenz gelungen war eine Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an das entständige Kohlenstoffatom des Kohlenstoffskelettes des Traubenzuckers zu erzielen. Die großen Schwierigkeiten dabei beruhten auf der schweren Löslichkeit des Traubenzuckers in Äther und Benzol, sowie auf der geringen Reaktionsfähigkeit der von den beiden oben genannten Forschern nachher für die Erreichung ihres Zieles dargestellten Pentaacetylglukose und Acetobromglukose. Endlich gelang es ihnen anlehnend an die Beobachtungen von J. Houben[2]), daß das Grignardsche Reagenz auch auf Laktone unter Bildung tertiärer

1) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1361 (1906).
2) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 489 (1904).

Alkohole einwirkt, den richtigen Weg zu finden. Zwar stellten sich wieder dadurch, daß die Laktone der Hexosen in für das Grignardsche Reagenz indifferenten Lösungsmitteln sich nicht lösen, Schwierigkeiten in den Weg, aber Paal und Hörnstein kamen in der Erwägung, daß sich bisher die Acetylverbindungen der Laktone meist in Äther und Benzol löslich erwiesen, auf den Gedanken, die d-Glukonsäure, das erste Oxydationsprodukt der Glukose zu acetylieren. Dies geschah mit Essigsäureanhydrid, welches zugleich auf die Glukonsäure unter Wasseraustritt laktonbildend wirkt, und so wurde das gewünschte Tetraacetyl-d-glukonsäurelakton als gelblich gumöse Maße erhalten[1]). Dieses in Äther Benzol leicht lösliche Tetraacetyl-d-glukonsäurelakton ließen C. Paal und Franz Hörnstein mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid reagieren und erhielten auf diese Weise nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit verdünnter Säure den gesuchten Diphenylhexit in kristallanischer Form, den Paal, da eine sterische Umlagerung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht stattgefunden hat, als einen 1·1-Diphenyl-d-sorbit bezeichnen konnte. Dieser neue Körper besitzt also, wie anzunehmen ist, folgende sterische Struktur:



Im Anschluß an dieses schöne Resultat stellten C. Paal und Erich Weidenkaff[2]) ähnliche Ver-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2825 (1906).
2) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2827 (1906).

suche mit d-Galaktonsäure, dem ersten Oxydationsprodukt der Galaktose, an, in der Erwartung, daß sie denselben Reaktionen unterworfen, ebenfalls einen 1·1-Diphenylhexit und zwar einen 1·1-Diphenyl-d-Dulcit geben würde:

Durch Eindampfen der wässrigen d-Galaktonsäurelösung wurde die Galaktonsäure erst in das Lakton übergeführt, und da dieses in für das Grignardsche Reagenz indifferenten Flüssigkeiten nicht löslich ist, mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in das Tetraacetyl-d-galaktonsäurelakton übergeführt und dieses Tetraacetylgalaktonsäurelakton, welches in Äther und Benzol leicht löslich ist, mit einem Überschuß von Phenylmagnesiumbromid in Reaktion gebracht, wobei nach dem Zersetzen des Produktes mit verdünnter Säure der erwartete Diphenylhexit kristallinisch erhalten wurde. Paal nannte ihn, um auf seine Entstehung aus der d-Galaktonsäure bezw. aus der d-Galaktose hinzuweisen, 1·1-Diphenyl-d-galaktohexit.

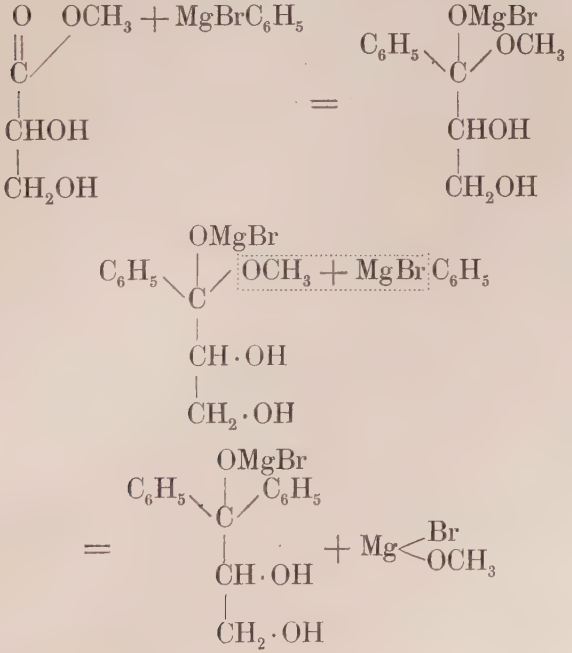
Nachdem anschließend an diese erfolgreichen Arbeiten über die diarylsubstituierten sechsatomigen Alkohole die 5 atomigen auch bereits in Angriff genommen sind, indem aus Pentosen diarylsubstituierte Pentite gewonnen werden sollen, also aus Arabinose ein Diphenylpentit, vielleicht -Arabit, lenkte Herr Prof. Dr. C. Paal meine Aufmerksamkeit auf die Gewinnung diarylsubstituierter 4 und 3atomiger Alkohole.

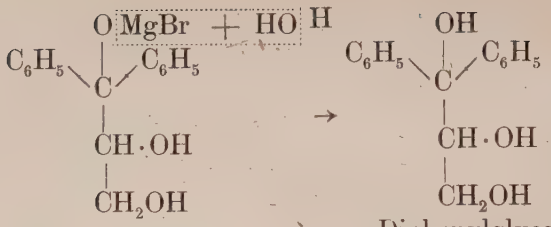
Mit 4 atomigen di- bezw. tetraarylsubtituierten Alkoholen bin ich zunächst zu keinen besonderen Resultaten gelangt, da ein Versuch, einen solchen aus dem Weinsäureäther zu gewinnen, an Verharzung des Reaktionsproduktes scheiterte. Ich wandte mich da-

her der Darstellung und Untersuchung 3atomiger diarylsubstituierter Alkohole zu, womit ich auch Erfolg hatte.

Als Ausgangsmaterial hierfür benützte ich den Methyläther der Glycerinsäure und ließ denselben zunächst mit einem Überschuß, also mit $4^1/_2$ Mol. — berechnet sind mit Rücksicht auf die im Ester vorhandenen 2 Hydroxylgruppen 4 Mol. — Phenylmagnesiumbromid reagieren. Ich erhielt auf diese Weise das erwartete 1·1-Diphenylglycerin, welches in schönen glänzenden farblosen Tafeln oder in schneeweißen atlasglänzenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt 157° kristallisiert.

Der chemische Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen und Formeln darstellen.



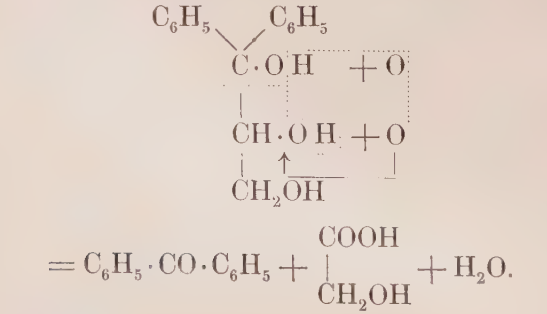


Diphenylglycerin.

Das so erhaltene 1·1-Dipenylglycerin wurde weiter untersucht:

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat trat eine Spaltung am tertiären Kohlenstoffatom ein, wobei sich Benzophenon bildete und der übrige Rest zu Glycolsäure bezw. nur bis zum Glycolaldehyd oxydiert wurde. Das Benzophenon wurde als Benzophenonphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 137°[1]), der Glycolaldehyd durch seine Reduktionsfähigkeit einer alkalischen Silberlösung charakterisiert, während aus dem glycolsauren Kalium das sehr schwer lösliche Bleisalz[2]) erhalten wurde. Diese Eigenschaften erschienen zum Nachweise der Oxydationsspaltung am tertiären Kohlenstoffatom für hinreichend.

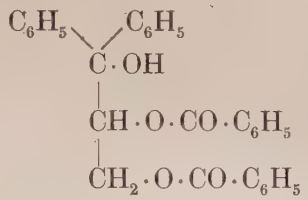
Den Verlauf der Spaltung kann man folgendermaßen veranschaulichen:



1) Annalen 232, 229.

2) Annalen 105, 299.

Weiter wurde aus dem Diphenylglycerin durch Benzoylierung in Pyridinlösung unter Anwendung eines großen Überschusses von Benzoylchlorid ein Dibenzoyl-1·1-Diphenylglycerin in kristallinischer Form als weiße Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 180° erhalten. Diesem neuen Körper kommt also nach dem Analysen-Resultat und mit Rücksicht auf die bekannte schwierige Benzoylierbarkeit tertiärer Hydroxyle folgende Konstitution zu:



Auch die Acetylierung in Pyridinlösung mit einem in Anbetracht der 3 Hydroxylgruppen angewandten Überschuß von Acetylchlorid lieferte ein diacetylsubstituiertes 1·1-Diphenylglycerin ebenfalls in kristallinischer Form.

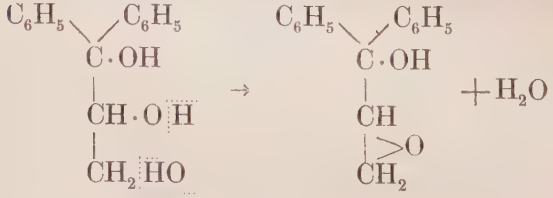
Dieser Körper kristallisiert in 2 Modifikationen: in weißen durchsichtigen Kristallblättchen bezw. in feinen weißen Nädelchen. Beide Modifikationen schmelzen bei 129—130°.

Ferner wurde das Diphenylglycerin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wodurch Wasserabspaltung erzielt wurde. Das Reaktionsprodukt war ein Öl, welches nach dem Extrahieren mit Äther und Verdunstenlassen desselben nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte. Die Resultate der Analysen des kristallinischen sowohl, wie des öligen Körpers ließen erkennen, daß es sich bei beiden Produkten um ein Gemisch von 2 Körpern handelt, die aus Diphenyl-

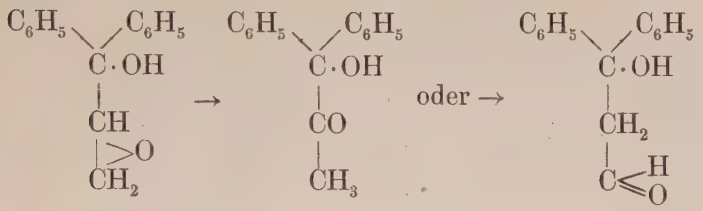
glycerin durch Wasserabspaltung von 1 Mol. bezw. 2 Mol. Wasser entstanden waren. In der Annahme, daß dabei jedenfalls ein Keton entstanden sei, wurde versucht aus dem Produkte das Oxim des Ketones zu gewinnen, indem das Öl sowohl, wie später auch der kristallinische Teil in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin längere Zeit gekocht wurde. Dadurch wurde ein in Natronlauge lösliches, mit Säuren wieder kristallinisch ausfällbares Oxim erhalten, welches in feinen Nädelchen kristallisierte und bei 109—111° schmolz. Dieses Oxim erwies ich auf Grund der vorgenommenen Analyse als das Oxim eines Diphenylglycerins welches 2 Mol. Wasser abgespalten hatte. Hiernach ist wahrscheinlich schon beim Kochen des Diphenyglycerins mit verdünnter Schwefelsäure bereits die Abspaltuug von 2 Mol. Wasser eingetreten. Das gleiche Oxim, wie aus dem öligen Produkte, wurde aus dem kristallinischen erhalten.

Für die Art des chemischen Vorganges der Wasserabspaltung sind zwei Möglichkeiten vorhanden: Die erste ist die, daß die Wasserabspaltung des ersten Moleküles in der Weise eintritt, daß das Hydroxyl der CH_2OHgruppe mit einem Wasserstoffatom der CHOH-gruppe austritt und das Sauerstoffatom der CHOHgruppe sich mit je einer Bindung an das endständige und mittlere Kohlenstoffatom anlagert.

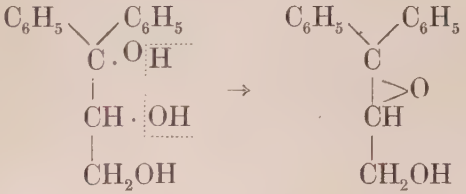
Folgende Formeln sollen dies vergegenwärtigen:



Alsdann könnte hieraus durch Umlagerung entweder ein Keton oder ein Aldehyd entstehen, je nach der Art der Wanderung der Atome etwa im Sinne folgender Formeln:

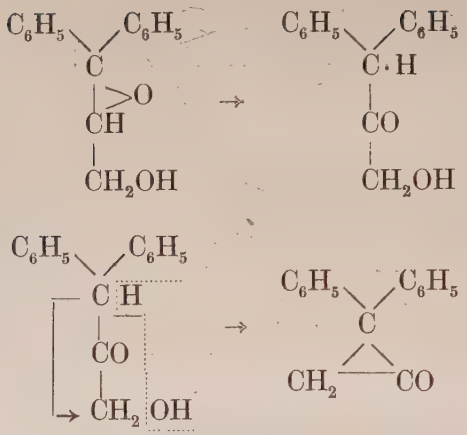


Wahrscheinlicher ist jedoch folgende Annahme, die darauf beruht, daß zunächst das Wasserstoffatom des Hydroxyles des außerdem an die beiden Phenylgruppen gebundenen Kohlenstoffes mit dem Hydroxyl der mittelständigen CHOHgruppe austritt im Sinne folgender Formeln:

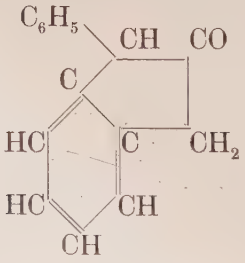


und daß dann eine Umlagerung des an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoffes mit dem mittelständigen Wasserstoff stattfindet, wonach dann das zuletzt gewanderte Wasserstoffatom wieder mit dem Hydroxyl des endständigen CH_2OH heraustritt, so eine Ringschließung stattfindet und man auf diese Weise zu einem Trimethylenderivat gelangt.

Dieser Vorgang läßt sich durch folgende Formeln darstellen:



Es ist freilich auch nicht ausgeschlossen, daß sich hierbei ein Phenylindanketon gebildet hat, welches ja dieselbe Zusammensetzung wie das Trimethylenderivat besitzt. Es würde dann hier nur noch eine Wanderung eines Wasserstoffatoms eines Phenylrestes an das noch kein Wasserstoff gebunden enthaltende Kohlenstoffatom eingetreten sei. Diesem Phenylindanketon würde also folgende Formel zukommen:



Ob sich nun dieses Phenylindanketon oder das Trimethylenderivat gebildet hat, müßte die Oxydation entscheiden, wodurch aus dem letzteren Benzophenon, aus dem Phenylindanketon Benzophenon o-carbonsäure entstehen würde.

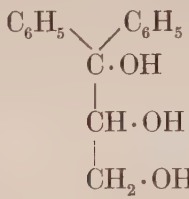
Da das Diphenylglycerin so interessante Eigenschaften zeigte und seine Untersuchung zu fruchtbaren Resultaten geführt hatte, schien es nicht uninteressant, auch noch einige andere diarylsubstituierte Glycerine darzustellen, und so erhielt ich noch durch Einwirkung von Benzylmagnesiumbromid sowie p-Tolylmagnesiumbromid auf den Glycerinsäuremethylester ein 1·1-Dibenzylglycerin und ein 1·1-Di-p-tolylglycerin. Beide Körper kristallisieren in reiner Form gut, besonders das erstere. Dasselbe wurde in schneeweißen Nädelchen, die bei 93—94° schmelzen, erhalten. Das Ditolylglycerin kristallisiert ebenfalls, sobald es von den öligen und harzigen Nebenprodukten befreit ist, sehr gut in schneeweißen Nädelchen und schmilzt bei 116—117°.

Als Nebenprodukte bei der Gewinnung des Diphenyl-, Dibenzyl- und Ditolylglycerins bildete sich, wie zu erwarten war, auch Diphenyl, Dibenzyl und Ditolyl. Alle diese Nebenprodukte wurden in den Destillaten der Wasserdampfdestillationen der diarylsubstituierten Glycerine nach dem Auskristallisieren durch die Bestimmungen der Schmelzpunkte identifiziert.

Die Ausbeute an Diphenylglycerin betrug 42% der Theorie, die des Dibenzyl- und des Ditolylglycerins war geringer und betrug etwa nur 20% der theoretischen Menge.

Experimenteller Teil.

I. Über 1·1-Diphenylglycerin.



I. Gewinnung des 1.1-Diphenylglycerins.

Als Ausgangsmaterial diente racem. Glycerinsäuremethylester, auf den unter Berücksichtigung der im Ester vorhandenen zwei Hydroxylgruppen ein entsprechender Überschuß von Phenylmagnesiumbromid zur Einwirkung gelangte.

Zunächst stellte ich das Phenylmagnesiumbromid dar, indem ich 30 g Brombenzol, das in 50 g absolutem über Natrium getrockneten Äther gelöst wurde, mit $4^1/_2$ Molekülen = 4,5 g Magnesium unter Hinzufügung eines Körnchens Jod als Katalysator in Reaktion brachte. Nach beendigter Einwirkung wurden 5 g Glycerinsäuremethylester in einer Mischung von Äther und Benzol, in welchen beiden Lösungsmitteln der Ester sich nur schwer löst, durch kräftiges Schütteln fein suspendiert und dann langsam und in kleinen Portionen zu dem entstandenen Phenylmagnesiumbromid durch den auf den Kolben aufgesetzten Rückflußkühler unter Kühlung des Reaktionskolbens zugegeben. Die Reaktion trat heftig unter Aufsieden des

Lösungsmittels und unter Abscheidung des weißen voluminösen Additionsproduktes ein. Darauf wurde der gesamte Kolbeninhalt noch eine Stunde rückfließend auf dem Wasserbade erwärmt, dann erkalten gelassen, die Magnesiumverbindung mit Eisstückchen und darauf mit Salzsäure zersetzt, die ätherische Flüssigkeit von der wässrigen im Scheidetrichter getrennt, die wässrige salzsaure Flüssigkeit noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, diese zwei Ausschüttelungen mit der Hauptmenge der ätherischen Lösung vereinigt, die vereinigten Ätherlösungen mit geglühtem Natriumsulfat rasch getrocknet und filtriert.

Schon nach kurzer Zeit begann sich das Diphenylglycerin in schneeweißen tafelförmigen Kristallflittern aus der gelben ätherischen Lösung abzuscheiden. Nach etwa 5 Stunden hatte sich die Kristallabscheidung bedeutend vermehrt. Nun wurde die gelbe ätherische Mutterlauge von den Kristallen abgegossen und letztere, die zum Teil wie eine Kruste an den Glaswandungen festhafteten, mittelst Petroläther, in dem Diphenylglycerin unlöslich ist, und in dem sich das nebenbei entstandene Diphenyl löst, auf ein Filter gebracht, mit Petroläther nachgewaschen und getrocknet und zwar in vacuo über Schwefelsäure.

Die Ausbeute dieses so erhaltenen Rohproduktes betrug 3,6 g. Der Schmelzpunkt lag bei 153—156°.

Auch in der ätherischen gelben Mutterlauge war neben dem Diphenyl noch ein wenig Diphenylglycerin enthalten. Zur Isolierung desselben wurde die gesamte ätherische Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das mit Wasserdämpfen flüchtige Diphenyl übergetrieben wurde und in dem Destillate nach Verjagen des mit übergegangenen

Äthers, nach dem Erkalten in weißen Kristallflittern sich abschied. Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade eingeengt und lieferte nach dem Verdunsten der Flüssigkeit noch eine öl- und harzdurchtränkte Kristallisation, aus der durch Behandeln mit Äther, der das Öl und Harz löste, noch 0,8 g Diphenylglycerinrohprodukt mit Schmelzpunkt 154 bis 156° sich gewinnen ließ, so daß die Gesamtausbeute an Diphenylglycerin 4,4 g, also 42% der Theorie, betrug.

Für die Analyse wurde das so gewonnene Diphenylglycerin aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, indem es erst in heißem Alkohol gelöst und dieser alkoholischen Lösung allmählich Wasser zugefügt wurde. Das Diphenylglycerin kristallisierte so in schneeweißen atlasglänzenden leichten Blättchen mit dem Schmelzpunkt 157°. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure in vacuo wurde es noch eine Zeitlang bei 110° erwärmt, wobei noch ein Gewichtsverlust von 0,3% stattfand.

Analysen:

Es gaben:

I. 0,2797 g Subst. 0,7580 g CO_2 Gef.: 73,91% C.
II. 0,2578 g „ 0,6972 g „ „ : 73,76% C.

I. 0,2797 g „ 0,1636 g H_2O „ : 6,54% H.
II. 0,2578 g „ 0,1516 g „ „ : 6,57% H.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3$ sind 73,77% C.
6,55% H.

Das 1·1-Diphenylglycerin ist in siedendem Alkohol, Essigäther und Aceton leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Alkohol und siedendem Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Äther, sowie in kaltem, und unlöslich in Petroläther.

Es kristallisiert gut aus den meisten seiner Lösungsmittel, aus wässrigem Alkohol bei langsamer Kristallisation in schönen glänzenden farblosen Tafeln, bei rascher Ausscheidung in weißen atlasglänzenden Blättchen, aus Benzol sowie aus Acetonlösung nach Zugabe von etwas Petroläther in Aggregaten von rhombischen Tafeln und ähnlich aus Essigäther-Petroläther.

Das 1.1-Diphenylglycerin destilliert in kleinen Mengen fast unzersetzt. Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Diphenylglycerin nicht ein, selbst beim Erhitzen im Bombenrohr auf 210° mit alkoholischem Ammoniak bleibt Diphenylglycerin unverändert.

Bei einigen weiteren Darstellungsversuchen des Diphenylglycerins nach obigen Angaben schied sich dasselbe bereits während der Zersetzung des Reaktionsproduktes als grauweißes Pulver an der Grenze zwischen der wässrigen und ätherischen Flüssigkeit ab und wurde dann durch Abfiltrieren erhalten.

Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes betrug 120—139°. Aber schon nach einmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol wurde das Diphenylglycerin wieder rein erhalten und schmolz dann bei 156—157°. Die Ausbeute war bei einigen Versuchen etwas geringer.

II. Benzoylierung des 1·1-Diphenylglycerins.

Die Benzoylierung des Diphenylglycerins wurde in Pyridinlösung vorgenommen, wobei nach dem Zersetzen des entstandenen Pyridinadditionsproduktes mit Säure das benzoylierte Produkt gewonnen wurde:

0,3 g Diphenylglycerin wurden in wenig Pyridin gelöst und diese Lösung unter Kühlung mit 0,9 g

Benzoylchlorid langsam versetzt — auf 1 Mol. Diphenylglycerin wandte ich unter Berücksichtigung der 3 Hydroxylgruppen etwas mehr als 3 Mol. Benzoylchlorid an —. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun 5 Minuten lang kräftig geschüttelt, wobei sie sich rot färbte, dann wurde Wasser und Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches hinzugegeben, wobei sich das benzoylierte Produkt in weißen Krusten und festen Stücken abschied, während die Flüssigkeit wieder wasserhell wurde. Das weiße abgeschiedene Produkt wurde abfiltriert, auf einem Tonteller von dem anhaftenden Lösungsmittel befreit und nach völligem Trocknen aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, indem es zuerst in wenig Benzol gelöst und dann vorsichtig mit Petroläther versetzt wurde. Es kristallisierte aus dieser Mischung in feinen weißen zu kugeligen Aggregaten angeordneten Nädelchen, die abfiltriert, darauf mit einer Benzol-Petroläthermischung nachgewaschen und in vacuo über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet wurden. Das so erhaltene Reinprodukt dieses benzoylierten Diphenylglycerins schmolz bei 180° und erwies sich als ein Dibenzoyl-1·1-Diphenylglycerin, indem also die 2 Hydroxylwasserstoffatome des Diphenylglycerins durch je einen Benzoylrest ersetzt wurden.

Analyse:

Es gaben:

0,2007 g Subst. 0,5542 g CO_2; 0,0972 g H_2O.

Gefunden: 76,72% C 5,41% H.

Ber. für $C_{29}H_{24}O_5$ = 76,99% C 5,35% H.

Das Dibenzoyl-1·1-Diphenylglycerin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich ist es nur in Wasser und Petroläther, sehr schwer

löslich in siedendem Ligroin und Äther, in letzterem noch etwas leichter. Von Pyridin, Eisessig, kaltem Aceton, Benzol, siedendem Äthyl- und Methylalkohol sowie von siedendem Xylol wird es in reichlicher Menge gelöst.

Aus den meisten seiner Lösungsmittel wie Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol, Xylol und Eisessig kristallisiert es in weißen Nadelbüschelchen.

Mitunter erhält man bei der Darstellung des Dibenzoyl-1.1-Diphenylglycerins als Reaktionsprodukt einen fettartigen Körper, der aber nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther wieder nach einiger Zeit in Nadelbüschelchen auskristallisierte. Häufig setzte sich dabei gleichzeitig, auch bei alkoholischer Kristallisation, eine Gallerte ab, die durch Erwärmen in Lösung gebracht werden konnte, wonach nur eine reine nadelförmige Kristallisation erhalten wurde.

Das Nebenprodukt der Benzoylierung, die Benzoesäure, die aus den Kristallisationsmutterlaugen des Rohproduktes nach Verdunsten derselben erhalten wurde, wurde nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser durch den Schmelzpunkt, der bei 119°—121° lag, identifiziert, und zweitens durch ihre Löslichkeit in Natriumcarbonatlösung.

III. Acetylierung des 1.1-Diphenylglycerins.

Die Acetylierung wurde ebenfalls in Pyridinlösung vorgenommen:

Es wurden 1,5 g Diphenylglycerin in wenig Pyridin gelöst und dieser Lösung ein Überschuß, also 2 g Acetylchlorid, das sind für 1 Mol. Diphenylglycerin mit Rücksicht auf die in letzterem vorhandenen

3 Hydroxylgruppen reichlich 3 Mol. Acetylchlorid, langsam unter Kühlung hinzugegeben; darauf wurde das Gemisch $^1/_4$ Stunde lang geschüttelt und 6 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser und Essigsäure im Überschuß versetzt, wobei sich das acetylierte Diphenylglycerin anfangs ölig abschied, aber bald kristallisierte es, indem die Kristallisation durch Reiben der Glaswandungen mit einem Glasstabe angeregt wurde. Das so erhaltene weiße kristallinische Reaktionsprodukt wurde nun abfiltriert und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute dieses Rohproduktes betrug 2,6 g.

Zum Zwecke der Analyse wurde es zweimal aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, indem es in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung dann tropfenweise mit Wasser versetzt wurde. Diese Kristallisationen ergaben weiße, durchsichtige Kristallblättchen mit Schmelzpunkt 129—130°. Nach $1^1/_2$ stündigem Erwärmen im Toluolbade wurde nur eine Gewichtsabnahme von 0,1% konstatiert.

Analyse:

Es gaben:

0,2685 g Subst. 0,6825 CO_2, 0,1500 H_2O.

Gefunden: 69,33% C 6,25% H.

Ber. für $C_{19}H_{20}O_5$ 69,5% C 6,0% H.

$C_{19}H_{20}O_5$ entspricht einem Diacetyl-1·1-Diphenylglycerin, in welchem ebenso wie bei dem Dibenzoyl-Diphenylglycerin 2 Hydroxylwasserstoffatome durch die Acetylreste ersetzt sind.

Das so durch Acetylieren des Diphenylglycerins erhaltene Diacetyl-Diphenylglycerin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. In Aceton, Chloro-

form, Pyridin ist es schon in der Kälte sehr leicht löslich, leicht löslich in kaltem Methylalkohol, Benzol, Xylol, absolutem Äther, Essigäther, in letztgenannten siedenden Lösungsmitteln sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Eisessig, besonders beim Erwärmen, etwas schwerer in Toluol, absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, beim Erwärmen leichter und unlöslich in Ligroin.

Das Diacetyl-1·1-Diphenylglycerin kristallisiert aus den Lösungsmitteln gewöhnlich nur in starker Konzentration wieder heraus. Aus wässrigem Alkohol habe ich es in Form kleiner weißer durchsichtiger Kristallblättchen erhalten. Aus den übrigen Lösungsmitteln, wie einer Mischung von Benzol-Petroläther, Essigäther-Petroläther, reinem Essigäther und Äther kristallisiert es in feinen weißen Nädelchen, aber nur, wenn man sehr wenig Lösungsmittel anwendet, andernfalls muß man einen Teil des Lösungsmittels erst freiwillig wieder verdunsten lassen, wobei dann auch das Diacetyl-1·1-Diphenylglycerin in feinen Nädelchen zurückbleibt.

IV. Wasserabspaltung des Diphenylglycerins durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

3 g Diphenylglycerin wurden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflußkühler mit etwa 100 ccm verdünnter Schwefelsäure auf einem Asbestdrahtnetz bis zum Sieden erhitzt. Sobald die Flüssigkeit die Siedetemperatur erreicht hatte, begannen die Diphenylglycerinkristalle zu einem hellgelben Öl zu schmelzen, das sich zum größten Teil am Boden des Kölbchens absetzte. Es wurde dann das gesamte Reaktionsgemisch noch etwa $^1/_4$ Stunde auf der Siedetemperatur

erhalten. Zur Vorsicht gab ich ein paar Siedeperlen mit in den Kolben hinein, da die Flüssigkeit immer stoßweise heftig aufsiedete. Ich ließ dann den Kolbeninhalt erkalten, extrahierte ihn mit Äther durch dreimaliges kräftiges Ausschütteln, wobei das Öl vom Äther aufgenommen wurde, trocknete die ätherischen Auszüge mit wasserfreiem Natriumsulfat und ließ sie dann verdunsten, nachdem ich die Kristallisation durch häufiges Reiben der Glaswandungen mittels eines Glasstabes angeregt hatte. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb als Rückstand ein Öl zurück, das aber bald beim Stehen in der Kälte zum Teil kristallinisch erstarrte. Nach Verreiben der Kristallisation mit einem Glasstäbchen nahm dieselbe in kurzer Zeit bedeutend zu. Die kristallinischen Abscheidungen ließen sich mit Alkohol, dem sehr wenig Wasser zugesetzt war, von dem Öl isolieren, indem sich das Öl darin löste, während die Kristalle nicht in Lösung gingen. Dies mußte nach Möglichkeit in der Kälte vorgenommen werden, da sich sonst ein Teil der kristallinischen Abscheidung leicht hätte wieder lösen können.

Die Kristalle wurden nun von der alkoholischen Lösung des Öles abfiltriert und auf einem Tonteller vom anhaftenden Öl bezw. Alkohol befreit. Die Ausbeute betrug etwa 0,5 g. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes lag bei 111—112°.

Zum Umkristallisieren dieses Produktes erwies sich als geeignet eine Mischung von Aceton und Alkohol – in ersterem ist es sehr leicht, in letzterem schwerer löslich – indem nach Lösung des Produktes in diese Mischung nach dem Filtrieren tropfenweise Wasser zugegeben wurde. Nach einiger Zeit wurde

aus dieser Lösung eine Kristallisation in schneeweißen, in einander verwachsenen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 124° und 145° lag. Wurde langsam erhitzt, so schmolz der Körper bei niedrigerer Temperatur, bei raschem Erhitzen bei 145°. Jedesmal aber war der Schmelzpunkt ziemlich scharf, eine eigenartige Erscheinung, die wohl auf leichte Zersetzbarkeit des Körpers vielleicht unter Wasserabspaltung zurückzuführen ist. Die Ausbeute dieses umkristallisierten Produktes betrug 0,37 g. Dasselbe wurde nach dem Trocknen im Exsikkator kurze Zeit im Toluolbad erwärmt, wobei ein Gewichtsverlust von 0,15 % konstatiert wurde.

Analyse:

Es gaben:

0,2126 g Subst. 0,6421 g CO_2. Gef.: 82,37 % C.

0,2126 g „ 0,1180 g H_2O. „ : 6,21 % H.

Auch wenn dieses Produkt aus kaltem Alkohol-Aceton unter Zufügen von etwas Wasser umkrystallisiert wird, wird eine gleiche Krystallisation in schneeweißen Nädelchen mit Schmelzpunkt 135°—136° erhalten, die aber bei raschem Erhitzen erst bei 142° schmelzen. Dieses nur über Schwefelsäure in vacuo getrocknete Produkt zeigte dieselbe chemische Zusammensetzung, wie das aus derselben heißen Alkohol-Acetonmischung umkristallisierte, was aus der Verbrennungsanalyse des ersteren hervorgeht. Dieselbe ergab folgendes Resultat:

Analyse:

Es gaben:

0,2142 g Subst. 0,6464 g CO_2. Gef.: 82,30 % C.

0,2142 g „ 0,1186 g H_2O. „ : 6,19 % H.

Nach diesen zwei letzten Analysen müßten annähernd $1^1/_2$ Mol. Wasser aus dem Diphenylglycerin ausgetreten sein, da ein solches Diphenylglycerinderivat $C_{30}H_{26}O_3 = 82{,}94\,\%$ C und $5{,}99\,\%$ H besitzt.

Auch das von den Krystallen befreite Öl wurde nun analysiert, indem es erst in Äther gelöst, filtriert und das Filtrat in einem Schälchen in vacuo über Schwefelsäure verdunsten gelassen wurde. Nach 4tägigem Stehen im Vacuum wurde das Öl analysiert.

Analyse:

Es gaben:

0,2793 g Subst. 0,8449 g CO_2. Gef.: $82{,}51\,\%$ C.

0,2793 g „ 0,1550 g H_2O. „ : $6{,}21\,\%$ H.

Diese Analyse ergab überraschender Weise fast dasselbe Resultat, wie die des krystallisierten Produktes. Man konnte also annehmen, daß entweder sich ein Körper gebildet hat durch Zusammentreten zweier Moleküle Diphenylglycerin unter Austritt von 3 Mol. Wasser, oder daß es sich um ein Gemisch, bestehend aus reinem Diphenylglycerin, welches ein Mol. und einem, welches 2 Mol. Wasser abgespalten hat, handelt. Daß aber im Reaktionsprodukt ein Diphenylglycerindianhydrid enthalten sein muß, geht daraus hervor, daß aus dem Produkt das entsprechende Oxim des Dianhydrides zu gewinnen ist.

Das Oxim wurde auf folgende Weise gewonnen:

Es wurde für die 3 g für das Anhydrid angewandten Diphenylglycerins ein Überschuß, also 1,5 g salzsaures Hydroxylamin und die für letzteres berechnete Menge, also 1,2 g wasserfreies Natriumkarbonat angewandt, indem das salzsaure Hydroxylamin sowohl, wie das Natriumkarbonat erst jedes besonders in möglichst wenig Wasser gelöst und diese 2 Lösungen

dann mit einander vereinigt wurden. Zu dieser hierbei entstandenen Lösung von freiem Hydroxylamin wurde dann die alkoholische Lösung des hellgelben Öles hinzugegossen, und das ganze Gemisch, welches eine hellgelbe klare Flüssigkeit darstellte, etwa 5 Stunden rückfließend gekocht. Die klare gelbe Lösung wurde darauf in einer Schale verdunsten gelassen, wobei sich das Oxim als krystallinische Massen abschied. Die Isolierung und Trennung des Oximes von dem nebenbei entstandenen Kochsalz geschah durch Überführen des Oximes in sein Natronsalz und Ausfällen aus der Lösung mit Säure, indem das gesamte Rohprodukt des Oximes mit verdünnter Natronlauge erwärmt wurde, wobei sich in der Flüssigkeit unter Entwicklung eines aromatischen Geruches ein graues Öl aus der ursprünglich festen Substanz bildete, welches sich am Boden des Kölbchens niedersetzte. Nach dem Erkalten wurde die überstehende Flüssigkeit filtriert und im Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure das Oxim wieder in Freiheit gesetzt, wobei es als weißer, voluminoser, kristallinischer Niederschlag ausfiel. Der Rückstand, das graue Öl war nach dem Erkalten wieder erstarrt und wurde dann noch 7 Mal in gleicher Weise mit verdünnter Natronlauge behandelt. Dies mußte öfter geschehen, da jedesmal nur wenig Natronsalz des Oximes in Lösung geht. Die letzte Ausbeute war die reinste: Das aus der letzten Natronsalzlösung mit Essigsäure ausgefällte Oxim hatte den Schmelzpunkt 98°–104°. Die Ausbeute des Oximes selbst betrug ausgehend von 2 g Diphenylglycerin etwa 0,3 g Oximrohprodukt. Bequemer trennt man das Oxim von dem Kochsalz, indem man es nach dem Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure in vacuo

trocknet, und nachher in Benzol, in dem es leicht löslich ist, löst und diese Lösung dann von dem ungelöst gebliebenen Kochsalz abfiltriert. Läßt man dann diese Benzollösung verdunsten, so erhält man eine öldurchtränkte Kristallisation, welche nach dem Lösen in Alkohol, nach Zugabe von wenig Wasser, das Oxim mit Schmelzpunkt 102°—106° abscheidet.

Das auf die eine und andere Art gewonnene Oxim kristallisierte ich nun aus wässrigem Alkohol um, worauf ich es in fast weißen platten prismatischen Nädelchen mit einem Stich ins Gelbliche erhielt. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes beobachtete ich bei 100° eine scheinbare Zersetzung, was ja nicht zu verwundern war, da die Oxime beim Erhitzen leicht unter Nitrilbildung sich verändern. Der eigentliche Schmelzpunkt lag bei 109°—111°.

Nach 4tägigem Stehen der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure wurde sie analysiert.

Analyse:

Es gaben:

0,2018 g Subst. = 11,5 ccm N bei 749 Barom. 20°.

Gef.: 6,42% N.

Berechnet für das Oxim des Diphenylglycerindianhydrides also für $C_{15}H_{13}NO$ sind 6,28% N.

Es entsprach also nach der Analyse das Produkt einem Oxim eines Diphenylglycerindianhydrides mit einer Ketongruppe.

Derselbe Körper wurde auch durch dieselbe Behandlung mit 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin und der hierfür berechneten Menge, also 0,24 g wasserfreiem Natriumkarbonat aus 0,3 g des aus dem öligen Diphenylglycerinanhydrid auskristallisierten Körpers gewonnen: Nach 6stündigem Erhitzen auf dem Dampf-

bade wurde das Reaktionsprodukt in einer Schale eingedunstet, wobei sich das Oxim bei genügender Konzentration als Kristallbrei abschied. Zur Trennung desselben von dem, nebenbei mit entstandenen Kochsalz, wurde das ganze Gemisch mit Wasser behandelt, ohne aber zu erwärmen, wobei das Kochsalz in Lösung ging, während das Oxim von der Lösung abfiltriert werden konnte. Das so erhaltene Rohprodukt stellte schon schneeweiße Krystallflitter dar, die als Oxim in Natronlauge löslich waren; und sich im Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure wieder ausfällen ließen. Das Filtrat wurde beim Ansäuern erst trübe, aber bald wieder kristallinisch. Die so erhaltenen Oximkristallflitter wurden aus wässrigem Alkohol umkristallisiert und ergaben schneeweiße Nädelchen, die dieselben Eigenschaften besaßen, wie das schon analysierte Oxim: sehr leichte Löslichkeit in Alkohol und Benzol, bei 100° scheinbare Zersetzung, Schmelzpunkt 109°—110°.

Auch die Stickstoffverbrennung ergab das gleiche Resultat:

Analyse:

Es gaben:

0,1271 g Subst. = 7,3 ccm N bei 15° C. 741 Barom.

Gef.: 6,51 % N.

Es entspricht also auch dieses Oxim einem Diphenylglycerin, welches 2 Mol. Wasser abgespalten hat und eine Ketongruppe besitzt.

V. Oxydation des 1·1-Diphenylglycerins.

Die Oxydation des Diphenylglycerins wurde mit Kaliumpermanganat ausgeführt, indem für 1 Mol. Diphenylglycerin eine 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat verwendet wurde:

3 g Diphenylglycerin löste ich in 50 g Äther und gab zu dieser Lösung langsam, portionenweise eine Lösung von 2,8 g $KMnO_4$ hinzu; berechnet sind 2,6 g, der kleine Überschuß wurde deshalb genommen, weil das Aceton selbst auch noch Spuren leicht oxydirbarer Substanzen enthielt. Das Kaliumpermanganat wurde in 75 g destillierten Wassers gelöst. Eine neue Portion Kaliumpermanganat wurde erst dann immer wieder zu der Diphenylglycerinlösung hinzu gegeben, wenn letztere unter Abscheidung von Braunstein entfärbt war. Nach 4 Stunden war die Oxydation beendigt. Das Reaktionsprodukt stellte eine wasserhelle Flüssigkeit dar, in der sich der Braunstein abgesetzt hatte. Die Flüssigkeit wurde filtriert, der Braunsteinrückstand mit Aceton und nachher mit Wasser nachgewaschen, und das so erhaltene Filtrat in einer offenen Schale stehen gelassen, um das Aceton verdunsten zu lassen. Die Flüssigkeit konnte nun, wenn die Spaltung des Diphenylglycerins im Sinne der Theorie verlaufen war, Benzophenon und das Kaliumsalz der Glycolsäure enthalten. Ersteres ist mit Wasserdämpfen flüchtig, letzteres nicht.

Es wurde nun die ganze Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine milchige Flüssigkeit überdestillierte und sich im Destillate außerdem ein wenig gelbes Öl abschied. Die Destillation wurde etwa 2 Stunden fortgesetzt, darauf das Destillat mit Äther extrahiert, der Ätherauszug mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und verdunsten gelassen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, welches durch einige Stunden langes Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, in einem Kölbchen mit Steigrohr, in das bereits bekannte Ben-

zophenonphenylhydrazin[1]) übergeführt wurde, indem dieses eben angegebene Gemisch nach dem Kochen mit Wasser und Essigsäure versetzt wurde, wobei sich das Produkt als gelber Kristallbrei abschied, der aus wässrigem Alkohol in fast farblosen gezackten Nadeln mit Schmelzpunkt 137° wieder auskristallisierte, und so durch den Schmelzpunkt als Benzophenonphenylhydrazin identifiziert wurde.

Hierdurch war die Bildung von Benzophenon bei der Oxydation des Diphenylglycerins erwiesen.

Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt, wobei bei genügender Konzentration etwas unangegriffenes Diphenylglycerin auskristallisierte mit Schmelzpunkt 143—155°. Dasselbe wurde abfiltriert, und mit dem Filtrat wurden einige Reaktionen gemacht:

1. Alkalische Silberlösung wurde unter Bildung des „Silberspiegels“ reduziert.

2. Quecksilberchloridlösung verursachte einen reichlichen hellgelblichen Niederschlag.

3. Die gegen Lackmus neutral reagierende Lösung gab mit basischem Bleiacetat einen sehr reichlichen weißen Niederschlag, der als das basische Bleisalz[2]) der Glysolsäure angesehen wurde.

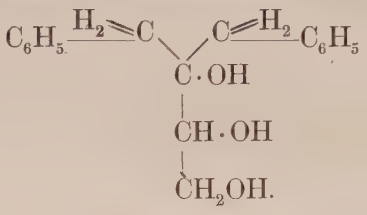
4. Das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat wurde mit wenig Calciumchloridlösung versetzt, wobei die Lösung unverändert blieb, ein Zeichen, daß die Oxydation nicht bis zur Bildung der Oxalsäure vorgeschritten ist.

---

1) Annal. 232, 229.

2) Annal. 105, 299.

II. Über 1·1-Dibenzylglycerin.



Zur Anwendung gelangte auch hier, ebenso wie bei der Darstellung des 1·1-Diphenylglycerins, ein Überschuß, diesmal aber 5 Mol. Benzylmagnesiumchlorid auf 1 Mol. Glycerinsäuremethylester:

Auf 5 g metallisches Magnesium ließ ich eine Lösung von 26,5 g Benzylchlorid — berechnet sind 26,2 g — in 50 g absolutem Äther unter Zufügen eines Körnchens Jod einwirken. Das Produkt reagierte sofort ziemlich heftig. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ließ die Einwirkung nach, sodaß zum Zwecke der weiteren Lösung des Magnesiums dann noch längere Zeit auf dem Dampfbade erwärmt werden mußte. Nach dem Erkalten wurden dann zu dem Reaktionsprodukt 5 g Glycerinsäuremethylester, der erst mit einer Mischung von Äther und Benzol kräftig durchgeschüttelt war, portionenweise, innerhalb einer Stunde zugegeben, wobei der Reaktionskolben durch Eiswasser gekühlt wurde. Der Ester wirkte verhältnismäßig wenig heftig ein. Das Reaktionsprodukt wurde dann 15 Stunden sich selbst überlassen und darauf noch eine Stunde auf dem Dampfbade rückfließend erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und zum Schluß mit Essigsäure zersetzt. Letzteres geschah zur Vorsicht, um eine eventuelle Umlagerung im Molekül nach Möglichkeit zu vermeiden. Die ätherische Lösung wurde dann mittelst Scheide-

trichters von der wässrigen getrennt, letztere nach dem Zerteilen der in derselben noch vorhandenen grauen Klümpchen nochmals mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge nach dem Trocknen mit erhitztem Natriumsulfat mit einander vereinigt. Nach 24 Stunden wurde, da bis dahin noch nichts auskristallisiert war, das Reaktionsprodukt mit wenig Petroläther versetzt, infolge dessen sich nach einiger Zeit, das Dibenzylglycerin in weißen nadelförmigen büschelartig angeordneten Kristallgruppen an den Kolbenwandungen ausschied. Diese Ausbeute, die allerdings durch gelbe, dicke, amorphe Massen noch stark verunreinigt war, wurde abfiltriert und das Filtrat nach dem Abdestillieren eines Teiles der Flüssigkeit nochmals mit Petroläther versetzt, wonach nochmals eine Abscheidung des Körpers in gleicher Weise aber in bedeutend reinerem Zustand erzielt wurde. Die Rohausbeute dieser beiden Kristallisationen betrug 1,8 g, der Schmelzpunkt der zweiten Kristallisation 63—75°.

Zum Zwecke der Analyse wurde das 1.1-Dibenzylglycerin zweimal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, wonach schneeweiße feine nadelförmige Kristalle mit Schmelzpunkt 93—94° erhalten wurden.

Bei längerem Erwärmen der Substanz im Alkoholbade trat keine Gewichtsabnahme ein.

Analyse:

Es gaben:

0,2396 g Subst.: 0,6569 g CO_2, 0,1574 g H_2O.

Gef.: 75,08 % C, 7,34 % H.

Ber. f.: $C_{17}H_{20}O_3$ = 75,0 % C, 7,3 % H.

Die äther-petrolätherischen Mutterlaugen des Dibenzylglycerins wurden zur Gewinnung des noch in ihnen enthaltenen Dibenzylglycerins von der Haupt-

menge des Lösungsmittels durch Abdestillieren der Flüssigkeit befreit, und der Rückstand dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, um dadurch das mit Wasserdampf nicht flüchtige Dibenzylglycerin von dem Dibenzyl, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist, zu trennen. Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde nach dem Erkalten mit Äther extrahiert und letzterer verdunsten gelassen, wonach ein gelbliches Harz mit wenig kristallinischen Massen zurückblieb, aus dem aber nach dem Lösen in wenig Benzol und nachherigem Ausfällen mit viel Petroläther noch ein sehr voluminöser flockenartiger Niederschlag abgeschieden wurde, der sich nach dem Abfiltrieren und Trocknen durch Schmelzpunkt, der bei 89—93° lag, auch als Dibenzylglycerin erwies. Die Ausbeute dieses Wasserdampfdestillationsrückstandes an Dibenzylglycerin betrug noch 0,3 g, sodaß im ganzen aus 5 g Glycerinsäuremethylester 2,1 g Dibenzylglycerin gewonnen wurde.

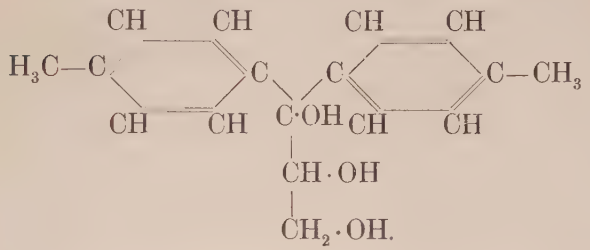
Das 1.1-Dibenzylglycerin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. In absolutem Alkohol, Chloroform, Essigäther, Eisessig, auch in Methylalkohol löst es sich sehr leicht schon in der Kälte, in kaltem Aceton sogar zerfließend, leicht in kaltem Benzol, etwas schwerer in kaltem Xylol und Schwefelkohlenstoff, leicht in den beiden letzteren beim Erwärmen derselben. In Petroläther und Ligroin ist Dibenzylglycerin unlöslich.

Die Benzollösung des Dibenzylglycerins mit Petroläther versetzt, bleibt anfangs unverändert, aber schon nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation in schneeweißen Nädelchen, die sich an den Glaswandungen festsetzen; überhaupt kristallisiert das Dibenzylglycerin

am besten aus Benzol-Petroläther, oder aus wässrigem Alkohol.

Als Nebenprodukt wurde bei obiger Reaktion auch Dibenzyl gewonnen. Dasselbe wurde aus dem Wasserdampfdestillat, in dem es sich nach dem Erkalten in wasserhellen Kristallen abschied, erhalten und durch den Schmelzpunkt, der bei 51—52° lag, als Dibenzyl charakterisiert.

III. Über 1·1-Di-p-tolylglycerin.



Zur Gewinnung des 1.1-Ditolylglycerins gelangte wieder, wie beim Diphenylglycerin, ein Überschuß, diesmal 5 Mol. Tolylmagnesiumbromid zur Anwendung:

Ich ließ auf 5 g metallisches Magnesium eine absolut ätherische Lösung von Para-Bromtoluol (35,6 g Bromtoluol auf 50 g Äther) unter Zugabe eines Körnchens Jod einwirken. Die Reaktion begann nach 10 Minuten von selbst, wobei sich die anfangs klare, durch das Jod rotbraun gefärbte Flüssigkeit, anfing zu trüben, und bald veränderte sie sich zu einer grauen milchigen Mischung. So wurde das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln 1 Stunde sich selbst überlassen und hatte dann ein schmutzig dunkles Aussehen angenommen. Es wurde dann noch etwa 5 Stunden auf dem Wasserbade rückfließend erwärmt, um das Magnesium völlig in Lösung zu bringen, darauf ab-

kühlen gelassen und in das so erhaltene Tolylmagnesiumbromid 5 g Glycerinsäuremethylester, der erst in einer Äther-Benzolmischung durch Schütteln fein suspendiert wurde, durch den Rückflußkühler, portionenweise eingetragen. Der Glycerinsäureester wirkte verhältnismäßig weniger heftig auf das Tolylmagnesiumbromid. Das Reaktionsprodukt wurde dann noch etwa 1 Stunde rückfließend auf dem Dampfbade erwärmt und darauf 15 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit es sich in 2 Schichten getrennt hatte. Nun wurde es mit Eisstückchen und der für das angewandte Magnesium berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure (10,2 g konz. H_2SO_5 auf 50 g H_2O) zersetzt, wobei aber der letzte Rest der Schwefelsäure durch die schwächere Essigsäure ersetzt wurde. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes wurde die überstehende ätherisch-benzolische Flüssigkeit mittels Scheidetrichters von der wässrigen Schicht getrennt, die wässrige Flüssigkeit noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, diese ätherischen Ausschüttelungen mit der ursprünglichen ätherischen Flüssigkeit vereinigt, zusammen mit Natriumsulfat sicc. getrocknet und filtriert.

Da nach einigen Tagen eine Kristallisation aus dieser ätherischen Lösung nicht wahrgenommen werden konnte, wurde von letzterer der größte Teil des Äthers abdestilliert, der Rückstand erkalten gelassen und mit viel Petroläther versetzt.

Das 1.1-Ditolylglycerin schied sich, wenn auch nur äußerst träge, nach längerer Zeit zum Teil in einzelnen kleinen warzenförmigen Aggregaten an den Glaswandungen ab, war aber meist mit etwas Harz und Öl verunreinigt, und diese Verunreinigungen, die sich hauptsächlich am Boden des Kolbens abschieden, er-

schwerten eine saubere Kristallisation außerordentlich. Das abgeschiedene Produkt wurde nun zur Isolierung des Ditolylglycerins in Benzol gelöst und darauf mit Petroläther versetzt, worauf nach einiger Zeit eine ähnliche verharzte kristallinische Abscheidung erfolgte, die dann in Aceton gelöst und mit etwas Wasser versetzt und filtriert wurde, wobei wieder etwas Verunreinigung entfernt wurde. Die filtrierte Acetonlösung lieferte nach dem Verdunsten ein Produkt, welches immer noch mit etwas Öl und Harz verunreinigt war. Letzteres schied sich in einem Klümpchen in der Kristallisation ab und wurde mechanisch von derselben getrennt. Die übrige fast weiße Kristallisation — es waren 0,3 g — ergab dann nach nochmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol rein schneeweiße Kristallnädelchen mit Schmelzpunkt 116—117°.

Nach mehrtägigem Stehen in vacuo über Schwefelsäure wurde das Produkt analysiert:

Analyse:

Es gaben:

0,1278 g Subst.: 0,3509 g CO_2, 0,0848 g H_2O.

Gef.: 74,88 % C, 7,42 % H.

Ber. f. $C_{17}H_{20}O_3$: 75,0 % C, 7,3 % H.

Die Ausbeute des auf obigem Wege erhaltenen verunreinigten Rohproduktes des 1·1-Ditolylglycerins betrug 1,0 g.

Zur Gewinnung des übrigen Ditolylglycerins wurden dann noch die äther-benzol-petrolätherischen Mutterlaugen durch Destillation zunächst von dem Überschuß des Lösungsmittels befreit und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das mit Wasserdampf flüchtige p-Ditolyl, das sich gleichzeitig bei der Reaktion gebildet hat, überdestil-

lierte, im Destillate nach dem Erkalten in wasserhellen Prismen auskristallisierte, und durch seine Löslichkeit in Alkohol, sowie durch den Schmelzpunkt 119—121° als p-Ditolyl identifiziert werden konnte.

Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde dann nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, die ätherische Flüssigkeit nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdunsten gelassen. Der Rückstand war kristallinisch, rotbräunlich, öldurchtränkt. Durch Verreiben dieses Rückstandes mit einem Glasstabe nahm die Kristallisation noch etwas zu. Letztere wurde dann durch Versetzen mit ein paar Tropfen Benzol, in dem sich das Öl vollkommen löste, und nachherigem Zugeben von Petroläther im Überschuß als gelbliche, weiße, voluminose kristallinische Masse isoliert, abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet.

Die Ausbeute dieses Wasserdampfdestillationsrückstandes an Ditolylglycerin betrug noch 0,9 g Rohprodukt, so daß die Gesamtausbeute an Ditolylglycerin aus 5 g Glycerinsäuremethylester 1,9 g ausmachte.

Das Nebenprodukt, welches sich bei der Reaktion neben dem Ditolylglycerin bildete, das p-Ditolyl wurde außer in dem Destillate der Wasserdampfdestillation bei einem anderen Versuche in dem Reaktionsprodukt selbst nachgewiesen, wo es sich nach dem Abdestillieren der Äther- Benzol- Petrolätherflüssigkeit nach einiger Zeit bei starker Konzentration des Reaktionsproduktes in schönen langen wasserhellen Prismen abschied und durch den Schmelzpunkt, der bei 120° lag als p-Ditolyl identifiziert wurde.

Das 1·1-p-Ditolylglycerin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich; in absolutem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, Eisessig löst es sich

sogar schon in der Kälte sehr leicht, in Äther, Benzol, Xylol, besonders beim Erwärmen leicht, in Schwefelkohlenstoff etwas schwerer. Unlöslich ist es in Petroläther, Ligroin und Wasser.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1905/06 bis zum Wintersemester 1907/08 im pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, meinem verehrten hochgeschätzten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Paal für das mir während meines Studiums in Erlangen stets gezeigte Wohlwollen und für seine überaus liebenswürdige und bereitwillige Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit an dieser Stelle noch einmal meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Anton Kurt Zahn, evang. Konfession, preuß. Staatsangehörigkeit, wurde als Sohn des im Jahre 1900 in Breslau verstorbenen Generaldirektors Anton Zahn und seiner im Jahre 1907 in Breslau verstorbenen Ehefrau Marie Zahn, geb. Siegmund, am 10. Januar 1877 in Misocz (Wolhynien) geboren.

Er besuchte 4 Jahre die Mittelschule in Schweidnitz, 9 Jahre das Gymnasium in Schweidnitz bezw. Magdalenen-Gymnasium in Breslau und wandte sich dann der Apothekerlaufbahn zu.

Vom Winter-Semester 1902/03 zum bis Winter-Semester 1907/08 studierte er in Breslau und Erlangen Pharmazie, Chemie und Nahrungsmittelchemie und bestand im Herbst 1904 das pharmazeutische Staatsexamen, im Herbst 1905 das Verbandsexamen und im Sommer 1907 das Staatsexamen als Nahrungsmittelchemiker. Seine Universitätsstudien beendigte er mit Abschluß vorliegender Dissertation.